

Lösungsprozessierbare  
Silazanpräkursoren  
für Gate-Dielektrika

**Dissertation**

zur  
Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Michael Pomberg, M. Sc.  
aus  
Warendorf

Marburg, 2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2012 bis Juni 2016 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als  
Dissertation angenommen am: 22.06.2016

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Michael Bredol  
Drittgutachter: Prof. Dr. Andreas Seubert

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2016

**Man sollte nie so viel zu tun haben, dass man zum Nachdenken keine Zeit mehr hat**

**(Georg Christoph Lichtenberg)**

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank nachstehenden Personen entgegenbringen, ohne deren Mithilfe die Anfertigung dieser Promotionsschrift niemals zustande gekommen wäre:

Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer möchte ich für die freundliche Betreuung dieser Arbeit danken. In zahlreichen konstruktiven Gesprächen bekam ich stets außerordentlich sachkundige, erfahrene und wertvolle Unterstützung zu Planung, Durchführung und Auswertung der vorliegenden Arbeit. In diesen Gesprächen entwickelte wegweisende und kreative Ideen haben wesentlich zum Erstellen der Arbeit beigetragen. Besonders bedanken will ich mich auch für die Freiheit, die mir während des gesamten Forschungsprojektes gewährt wurde.

Meinem Zweitprüfer Prof. Dr. Bredol sowie meinem Drittprüfer Prof. Dr. Seubert, gebührt ebenfalls Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie für die Abnahme meiner Doktorprüfung und die damit verbundenen Arbeiten.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Alexey Merkulov und Dr. Jochen Brendt von der Evonik Industries AG für die Überlassung des hochinteressanten Themas und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes. Außerdem bedanke ich mich für die geleistete hilfreiche Unterstützung jeglicher Art und die vielen anregenden Diskussionen, welche maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Ihr kompetenter Rat und ihre Hilfe kamen mir in zahlreichen Angelegenheiten sehr zugute.

Herzlichst möchte ich mich des Weiteren bei Herrn Felix Jaehnicke und Frau Richa Sharma bedanken, die mir während der Promotion immer freundschaftlich aber auch kompetent zur Seite standen.

Herrn Holger Uphoff und Herrn Uwe Steinert danke ich für die ausgezeichnete und akribische Hilfe bei den elektronenmikroskopischen und kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen.

Ein ganz besonderer Dank geht an alle Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen der Forschungsgruppe „Electronic Solutions“ bei der Evonik Industries AG für die außerordentlich gute Zusammenarbeit. Diese Arbeit wäre ohne ihre Hilfe nicht möglich gewesen.

Tief verbunden und dankbar bin ich meiner Lebenspartnerin, Carina Kusmierz, für ihre unglaublich hilfreiche Unterstützung und ihr Verständnis bei der Anfertigung dieser Doktorarbeit.

Allen meinen lieben Freunden, insbesondere Andreas Hecker, danke ich für die langjährige Freundschaft, Ausdauer, Ruhe und Geduld, womit sie mir stets zur Seite standen und mich immer wieder motivieren konnten.

Abschließend möchte ich noch einen ganz besonderen Dank an meine Mutter Christel Pomberg richten. Sie ermöglichte mir das Studium des Chemieingenieurwesens und stand mir auch während der Anfertigung der Doktorarbeit immerzu unterstützend und liebevoll zur Seite. Ganz besonderen Dank dafür, dass Sie immer das Beste für meine Geschwister und mich tat und alles Erdenkliche bereit ist, dafür zu geben.

# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

## **Lösungsprozessierbare Silazanpräkursoren für Gate-Dielektrika**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht und hat ebenfalls noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Unterschrift

# Lebenslauf



# Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>
TFT	Dünnschichttransistor (englisch für "thin film transistor")
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Siliziumnitrid
HfO <sub>2</sub>	Hafniumdioxid
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
Me	Methyl
<sup>t</sup> Bu	Tertiärbutyl
UV	Ultraviolett
UVO	UV-Ozon
OLED	Organische Leuchtdiode (englisch für "organic light emitting diode")
LCD	Flüssigkristalldisplay (englisch für "liquid crystal display")
FBS	Flachbandspannung
IV-Messung	Strom-Spannungs-Messung
CV Messung	Kapazitäts-Spannungs-Messung (englisch für capacitance-voltage)
CVD	Chemische Gasphasendeposition (englisch für Chemical vapour deposition)
PECVD	Plasma unterstützte CVD (englisch für "Plasma enhanced CVD")
AFM	Rasterkraftmikroskop (englisch für "Atomic force microscope")
REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch für "Energy dispersive X-ray analysis")
NMR	Kernspinresonanz (englisch für "nuclear magnetic resonance")
HMCTS	Hexamethylcyclotrisilazan
OMCTS	Octamethylcyclotrisilazan
HMSQ	Hexamethylsilsesquiazan
PHPS	Perhydropolysilazan
PDMS	Polydimethylsilazan
V <sub>as</sub>	Valenzschwingung - asymmetrisch
V <sub>s</sub>	Valenzschwingung - symmetrisch
δ <sub>as</sub>	Deformationsschwingung - asymmetrisch
δ <sub>s</sub>	Deformationsschwingung - symmetrisch



# Symbolverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>Einheit</u>
$E_{FM}$	Fermienergie des Metalls	eV
$E_{FS}$	Fermienergie des Halbleiters	eV
$E_V$	Valenzbandoberkante	eV
$E_C$	Leitungsbandunterkante	eV
$U_{GS}$	Gatespannung	V
$U_{th}$	Schwellenspannung	V
$L$	Kanallänge	m
$W$	Kanalweite	m
$C_i$	Kondensatorkapazität je Flächeneinheit	F/ m <sup>2</sup>
$C$	Kapazität	F
$A$	Fläche	m <sup>2</sup>
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	As/ Vm
$\Delta E_L$	Leitungsbandabstand	eV
$\Delta E_V$	Valenzbandabstand	eV
$\epsilon_r$	Dielektrizitätskonstante eines Dielektrikums	-

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Hauptkapitel. Diesen vorangestellt sind die Kapitel „Grundlagen“ und „Experimenteller Teil“. Das Kapitel „Grundlagen“ soll zum einen Grundlagenwissen zu dielektrischen Schichten und deren Herstellung vermitteln, zum anderen werden grundlegende Aspekte der Silazanchemie besprochen. Auch die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit wird vorgestellt. Im Kapitel „Experimenteller Teil“ werden die durchgeführten Messmethoden besprochen sowie die genutzten Parameter aufgeführt.

Jedes der vier Hauptkapitel ist unterteilt in einen einleitenden Teil, die Durchführung und Diskussion der Experimente sowie in die Zusammenfassung mit Fazit.

Anschließend an die vier Hauptkapitel werden die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst und diskutiert.

Um Verwechslungen der Abbildungen und Tabellen auszuschließen, werden diese das Dokument übergreifend durchnummeriert. Am Ende dieser Arbeit wird ein Abbildungsverzeichnis, ein Tabellenverzeichnis als auch ein Quellenverzeichnis zu den verwendeten Literaturstellen gegeben.

# Inhaltsverzeichnis

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einführung .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>14</b>
2.1	Dünnschichttransistoren in Displays .....	14
2.1.1	Eigenschaften von dielektrischen Schichten.....	18
2.2	Dielektrische Schichten für TFTs .....	26
2.2.1	Gängige Herstellungsrouten .....	26
2.2.2	Gängige Materialsysteme .....	29
2.2.3	Lösungsprozessierte Schichten für Dünnschichttransistoren.....	29
2.3	Silazanchemie .....	33
2.3.1	Bindungen von Silizium innerhalb von Silazanen.....	33
2.3.2	Silazansynthese durch Ammonolyse von Chlorsilanen mit Ammoniak.....	36
<b>3</b>	<b>Präparativ-experimenteller Teil .....</b>	<b>45</b>
3.1	Synthetische Arbeiten und chemische Analytik.....	45
3.2	Herstellung der dielektrischen Schichten und physikalische Schichtanalytik.....	48
3.3	Herstellung der MIS- und TFT-Messstrukturen und elektrische Analytik.....	50
<b>4</b>	<b>Beeinflussung der Schichteigenschaften durch Einsatz von Silazanpräkursoren mit variierendem C:N-Verhältnis .....</b>	<b>51</b>
4.1	Durchführung und Diskussion.....	52
4.1.1	Synthese und Analytik der Silazanpräkursoren .....	52
4.1.2	Dielektrische Schichten aus den Silazanpräkursoren .....	58
4.1.3	MIS-Stukturen aus den Silazanpräkursoren.....	64
4.2	Zusammenfassung.....	67
4.3	Ammonolyse von Tetrachlorsilanen.....	68

<b>5</b>	<b>Ammonolyse von Trichlorsilanen .....</b>	<b>69</b>
5.1.	Ammonolyse von Trichlormethylsilan.....	69
5.2.	Ammonolyse von Trichlorphenylsilan .....	73
5.3.	Ammonolyse von Trichlortertiärbutylsilan .....	79
5.4.	Ammonolyse von Trichlorsilan.....	85
5.5.	Zusammenfassung.....	86
 <b>6</b>	 <b>Beeinflussung der Schichtmorphologie über Variation des thermischen Umwandlungsschrittes .....</b>	 <b>88</b>
6.1	Synthese und Analytik der Silazanpräkursoren .....	89
6.2	Untersuchung der chemischen Schichtzusammensetzungen .....	89
6.3	Morphologische Schichtanalytik .....	93
6.4	Elektrische Untersuchung der MIS-Strukturen .....	98
6.5	Zusammenfassung.....	100
 <b>7</b>	 <b>Methylsilazan-basierte Dünnschichttransistoren .....</b>	 <b>101</b>
7.1.	Durchführung und Diskussion.....	101
7.2.	Zusammenfassung.....	102
 <b>8</b>	 <b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	 <b>103</b>
8.1.	Zusammenfassung und Ausblick.....	103
8.2.	Summary and Outlook.....	105
 <b>9</b>	 <b>Bibliografie .....</b>	 <b>107</b>
9.1.	Abbildungsverzeichnis .....	107
9.2.	Tabellenverzeichnis .....	111
9.3.	Literaturverzeichnis.....	112

# 1 Einführung

Dünnschichttransistoren oder TFTs (englisch für „thin film transistor“), sind in der Displaytechnologie essentiell für die Ansteuerung von elektronischen Bauteilen [1] und werden genutzt, um die Pixel in einem Display individuell ein- und ausschalten zu können. Eine wichtige Funktionsschicht innerhalb dieser Transistoren ist das Dielektrikum, welches den Halbleiter und die Gate-Elektrode elektrisch voneinander trennt und durch welches sich das Gate-Potential auf den Halbleiter überträgt. In modernen Displays werden dielektrische Schichten aus Siliziumoxid ( $\text{SiO}_x$ ) und Siliziumnitrid ( $\text{SiN}_x$ ) verwendet, welche über PECVD-Verfahren (engl. für plasma enhanced chemical vapour deposition, plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung) in ausreichender Qualität hergestellt werden können [1]. Diese Techniken sind vakuumbasiert und benötigen komplexes und teures Instrumentarium [2] [3].

Alternativ können dielektrische Schichten über lösungsbasierte Methoden aufgetragen werden. Beispiele hierfür sind Spin-Coating oder Slot-Die Coating. Beide Methoden können an Luft ohne die Verwendung eines Vakuumschritts energie- und kostengünstig durchgeführt werden. Beim lösungsbasierten Auftragen von Schichten wird ein Präkursormaterial in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, homogen auf einem Substrat aufgebracht und anschließend durch Energieeintrag in einer chemischen Reaktion oder durch Trocknung zu dielektrischen Schichten umgewandelt [3]. Auf diese Art hergestellte dielektrische Schichten erreichen allerdings nicht die Qualität von über PECVD-Verfahren hergestellten Schichten. Es entstehen Defektzustände und ungesättigte Bindungen im Material, welche als Zwischenstationen für Tunnelmechanismen über Fehlstellen dienen können. Höhere Leckströme sind die Folge [13].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss der chemischen Beschaffenheit von Silazanpräkursoren auf die Schichtqualität zu evaluieren und die Leckströme der dielektrischen Schichten auf einen möglichst niedrigen Wert hin zu optimieren. Hierzu werden verschiedene Silazanpräkursoren synthetisiert und charakterisiert. Weiterhin werden aus den Präkursoren dielektrische Schichten hergestellt und die chemischen, morphologischen und elektrischen Eigenschaften dieser Schichten untersucht. Außerdem soll der Einfluss der Temperatur bei der Umwandlung vom Präkursor zur dielektrischen Schicht untersucht werden.

Zunächst werden in Kapitel 2 wichtige Grundlagen zu Dünnschichttransistoren, zu dielektrischen Schichten und zur Chemie der Silazane vermittelt. In Kapitel 3 werden die praktisch durchgeführten Arbeiten sowie die genutzten Parameter beschrieben.

Es folgen die Hauptkapitel 4-7, welche die durchgeführten Experimente und Ergebnisse beschreiben. In Kapitel 4 werden Silazanpräkursoren mit variierenden C:N-Verhältnissen synthetisiert. Die Syntheseprodukte werden zu dielektrischen Schichten umgewandelt und es wird untersucht, wie die variierenden C:N-Verhältnisse der Präkursoren die Schichteigenschaften beeinflussen. Kapitel 5 untersucht die Ammonolyse von Trichlorsilanen und inwiefern ein Methyl-, H-, <sup>t</sup>Bu- oder Phenylrest am Silizium die Ammonolyseprodukte beeinflusst. Im folgenden Kapitel 6 wird der Einfluss des thermischen Umwandlungsschrittes verschiedener Silazanpräkursoren auf die chemischen, morphologischen und elektrischen Eigenschaften der entstehenden Schichten untersucht. Kapitel 7 beschreibt die elektrischen Eigenschaften von Transistoren mit einem Dielektrikum, dass aus Methylsilazanen lösungsprozessiert hergestellt worden ist.

Zusammenfassend werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 8 diskutiert und mit Ergebnissen anderer Forschungsgruppen verglichen. Außerdem wird ein Ausblick gegeben. Die Arbeit schließt mit der Bibliografie in Kapitel 9.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen sowie der Stand der Technik zu den in dieser Arbeit beschriebenen Themengebieten aufgeführt.

Kapitel 2.1. beschäftigt sich mit Dünnschichttransistoren sowie deren Aufbau und Funktionsweise. Näher eingegangen wird auf die dielektrische Schicht, welche essentiell für jeden Dünnschichttransistor ist. Für moderne technische Anwendungen werden enorme Anforderungen bezüglich der elektrischen Isolationseigenschaften, der Permittivität und der Defektdichte an diese Schichten gestellt. Diese werden erklärt und illustriert.

Anschließend werden in Kapitel 2.2. Prozessierungsmöglichkeiten aufgeführt, um dielektrische Schichten erzeugen zu können. Eine sehr interessante Variante ist das lösungsbasierte Auftragen. Für diese Herstellungsrouten werden Formulierungen aus einem oder mehreren Präkursorssystemen und Lösungsmitteln auf Substraten aufgebracht und dort durch Energieeintrag in dielektrische Schichten umgewandelt.

In Kapitel 2.3. wird der aktuelle Forschungsstand zur Silazanchemie und zu gängigen Materialsystemen für dielektrische Schichten in TFTs aufgeführt.

### 2.1 Dünnschichttransistoren in Displays

#### Transistoren in TFT LCD Displays

Displaybilder moderner Displays setzen sich aus einer Vielzahl von Pixeln zusammen, welche über ein Aktivmatrixschaltssystem angesteuert werden. Ein Pixel ist ein Verbund aus zumeist drei Subpixeln der Grundfarben rot, grün und blau. Durch additive Farbmischung der Lichtemission dieser Subpixel können unterschiedliche Farben je Pixel eingestellt werden. Um die Lichtemission des jeweiligen Pixels zu regeln, werden TFTs verwendet.

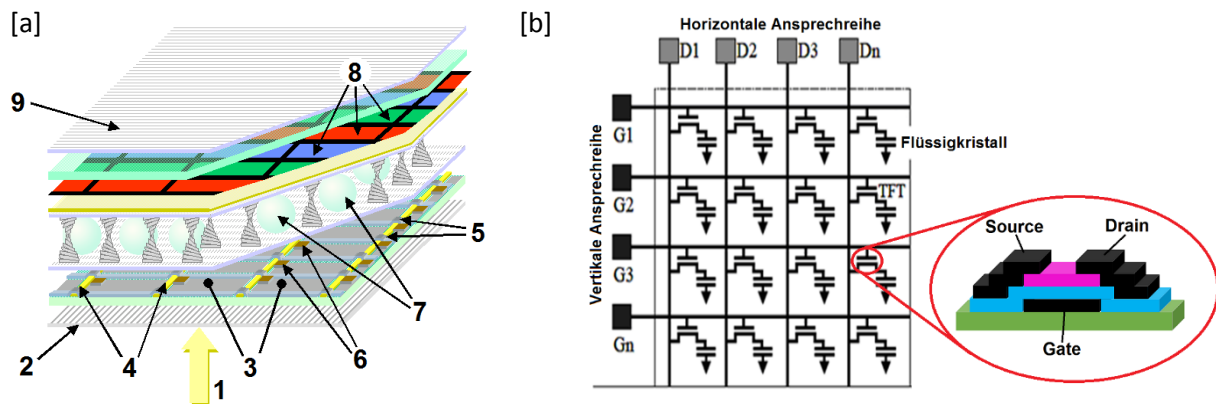
Die wichtigste Technologie für moderne Displays ist die sogenannte TFT LCD (englisch für „liquid crystal display“) Technologie. TFT LCD Displays basieren darauf, dass die Lichtintensität einer homogenen Flächenbeleuchtung punktuell durch lokales Ausrichten von Flüssigkristallen geregelt wird. Zur Ansteuerung und Ausrichtung der Flüssigkristalle werden Dünnschichttransistoren verwendet.

In Abb. 1 [a] ist ein vereinfachtes Schema von mehreren Pixeln eines TFT LCD Displays dargestellt. Hier sendet eine Hintergrundbeleuchtungseinheit über die gesamte Displayfläche ein homogenes weißes Lichtspektrum in Pfeilrichtung aus (1). Polarisator I (2) polarisiert das Licht der Hintergrundbeleuchtungseinheit linear. Es folgt eine Schicht transparenter Elektroden (3). Das elektrische Potential dieser Elektroden wird über TFTs (6) geschaltet, welche wiederum in einer Aktivmatrixschaltung über vertikale und horizontale Ansprechreihen (4 + 5) angesprochen werden. Eine Schemazeichnung hierzu findet sich in Abb. 1 [b].

Darauf folgt eine Schicht aus sogenannten Spacern und Flüssigkristallen (7). Diese können in ihrer Struktur über variierend angelegte elektrische Felder stufenlos ausgerichtet werden. Je nach angelegtem elektrischen Feld ändert sich die Ausrichtung der Kristalle und somit die Polarisationsrichtung des durchscheinenden polarisierten Lichts.

Um elektrische Felder an den Flüssigkristallen anlegen zu können und sie damit auszurichten, sind die Flüssigkristalle jeweils an die Elektroden (3) angeschlossen, welche über die Dünnschichttransistoren (6) gesteuert werden. Es folgt eine Farbfilterschicht (8), welche aus dem weißen Licht jeweils nur Licht der Grundfarben rot, blau oder grün transmittiert.

Das auf diese Weise polarisierte Licht muss abschließend Polarisator II (9) passieren. Dieser ist perpendicular zum ersten Polarisator aufgebaut. Nur entsprechend durch die Flüssigkristalle in seiner Polarisationsrichtung gedrehtes Licht kann diesen Polarisator passieren.

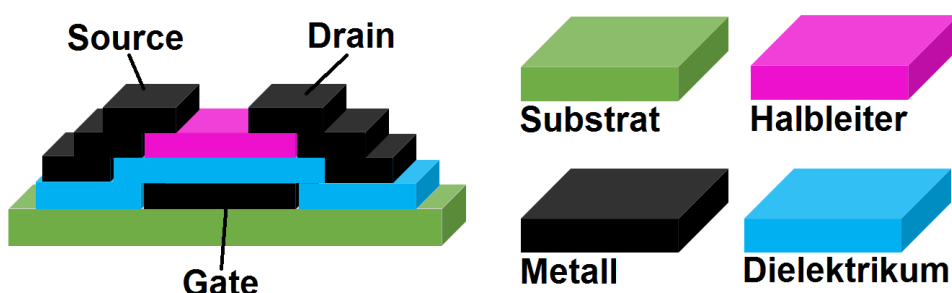


**Abbildung 1.** [a] Vereinfachter Querschnitt durch einige TFT LCD Pixel nach [4] und [b] Schemazeichnung zur Aktivmatrixschaltung der Flüssigkristalle über TFTs nach [5].

Die ersten kommerziell erhältlichen TFT LCD Displays wurden 1992 produziert. Displays dieser Bauart werden auch heute noch in großer Stückzahl nach dem gleichen Prinzip hergestellt. Allein im Jahr 2007 wurden 50 km<sup>2</sup> an Flüssigkristalldisplays produziert. Zur elektrischen Ansteuerung dieser Displays waren 10<sup>15</sup> Dünnschichttransistoren nötig, was einem Marktwert von 100 Milliarden US-Dollar entsprach [1]. Laut [6] entwickelte sich der Markt seitdem rapide. 2013 wurde bereits eine Fläche von 141 km<sup>2</sup> an Flüssigkristalldisplays produziert.

### Aufbau und Funktionsweise eines Dünnschichttransistors

Damit Transistoren als Schaltelemente genutzt werden können, muss ein Transistor elektrischen Strom kontrolliert leiten können. Um dies zu erreichen, befindet sich in jedem Dünnschichttransistor eine Vielzahl von miteinander interagierenden Funktionsschichten. Im untenstehenden Bild ist exemplarisch ein Dünnschichttransistor in der Aufbauvariante „bottom gate - top contact“ (englisch für untenliegende Gate-Elektrode – obenliegende Source- und Drain-Kontakte) dargestellt.

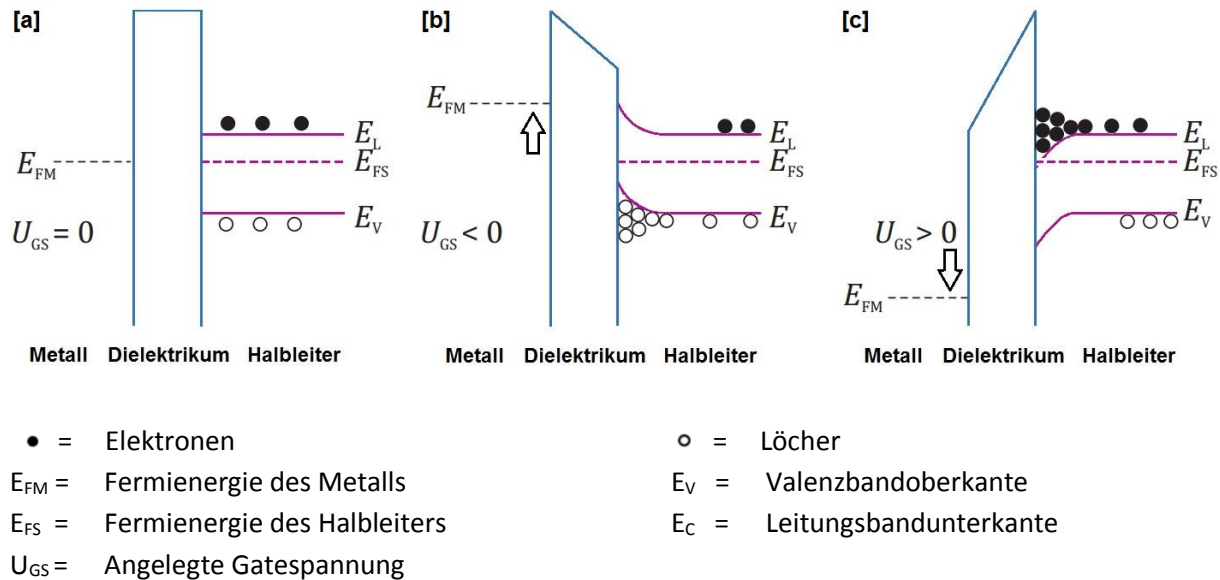


**Abbildung 2.** Aufbau eines „bottom gate - top contact“ Transistors.

Durch Zuschalten einer Spannung an der Gateelektrode des Dünnschichttransistors kann die elektrische Leitfähigkeit des Halbleiters beeinflusst werden. Somit wird bei Vorhandensein einer Spannung zwischen Source- und Drainelektrode ein Stromfluss ermöglicht.

Um die Funktionsweise eines Dünnschichttransistors zu erklären, müssen die Banddiagramme der verbauten Funktionsschichten eines Dünnschichttransistors betrachtet werden. In Dünnschichttransistoren interagieren die Funktionsschichten Gateelektrode, Dielektrikum und

Halbleiter miteinander. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die Gateelektrode lässt sich die Energie der Elektronen innerhalb des Metalls variieren. Dies hat zur Folge, dass sich die Banddiagramme je nach angelegter elektrischer Spannung am Metall verändern. In Abb. 3 sind die Bandstrukturen bei variierend angelegter Gate-Spannung für eine ideale Metall-Dielektrikum-Halbleiter-Kapazität eines n-Halbleiters dargestellt.



**Abbildung 3. Bandstrukturen für eine ideale Metall-Dielektrikum-Halbleiter-Kapazität eines n-Halbleiters bei [a] keiner angelegten Spannung, [b] einer angelegten negativen Spannung sowie [c] einer angelegten positiven Spannung nach [7].**

Abb. 3 [a] zeigt den Grundzustand. Dargestellt ist der Bandverlauf des Schichtsystems für den Fall, dass an der Gateelektrode genau die Spannung  $U_{GS}$  angelegt ist, in dem  $E_{FM}$  und  $E_{FS}$  gleich groß sind. In idealisierten Metall-Dielektrikum-Halbleiter-Systemen ist diese nahe 0 V.

Wird eine negative Spannung angelegt ( $U_{GS} < 0$ ), so führt dies zur Verarmung von Majoritätsladungsträgern (hier Elektronen) an der Dielektrikum-Halbleiter-Grenzfläche. Das intrinsische Energieniveau des Metalls wird, wie in Abb. 3[b] zu sehen, erhöht. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld im Dielektrikum. Aus energetischen Gründen wird dieses elektrische Feld durch „Heraufbiegen“ der Bänder des Halbleiters in Oberflächennähe zum Dielektrikum kompensiert. Löcher werden in Oberflächennähe der dielektrischen Schicht akkumuliert, während Elektronen oberflächennah abgestoßen werden. Es kommt daher zu einer Verarmung von Elektronen in diesem Bereich. Da die elektrische Leitfähigkeit in n-Halbleitern über Elektronen ermöglicht wird, kann in diesem Fall kein Ladungstransport im Halbleiter stattfinden und der Transistor ist ausgeschaltet.

Wird hingegen eine positive Spannung angelegt ( $U_{GS} > 0$ ), stellt sich der Zustand der Akkumulation ein. Es formt sich ein Bandverlauf wie in [c] zu sehen ist. Die Bänder des Halbleiters werden „heruntergebogen“ und Elektronen energetisch günstig an der Grenzfläche von Dielektrikum und Halbleiter akkumuliert, so dass das Fermi-Niveau in das Leitungsband verschoben wird. Durch die akkumulierten Elektronen im Leitungsband bildet sich ein leitfähiger Kanal an der Grenzfläche aus.

Die Zustände Grundzustand [a] und Verarmung [b] bieten zu wenige oder keine Elektronen für die elektrische Leitung. Zustand [c] dagegen bietet ausreichend Elektronendichte im Leitungsband. Die elektrische Leitfähigkeit des Halbleiters lässt sich somit durch Veränderung der angelegten Gatepotentials einstellen und der Transistor als Ganzes kann als Schaltelement genutzt werden.



### Schaltverhalten eines Transistors und Bestimmung der Beweglichkeit

An dieser Stelle wird das Schaltverhalten eines Transistors erläutert. Zusätzlich zur Gatespannung  $U_{GS}$  wird eine Spannung zwischen Source und Drain  $U_{DS}$  angelegt. Im Beispiel sei die elektrische Spannung zwischen Sourceelektrode und Drainelektrode eine feste Größe, während die angelegte elektrische Spannung am Gate variiert wird. Eine exemplarisch resultierende Transferkennlinie ist in Abb. 4 gezeigt. Im Bereich der Kurve vor der Einschaltspannung  $U_{on}$  befindet sich der Transistor im Verarmungszustand. Bei Erhöhung der Spannung wird zunächst der Grundzustand und abschließend der elektrisch leitfähige Zustand der Akkumulation erreicht, so dass der Stromfluss zwischen der Source- und der Drainelektrode ermöglicht wird.

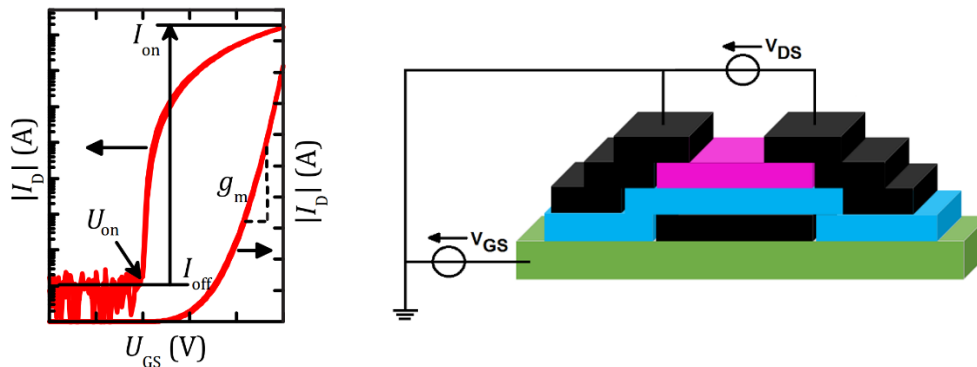


Abbildung 4. Beispielfhafte Transferkennlinie nach [8] und dazugehöriger Messschaltkreis.

Aus der resultierenden Transferkennlinie, dargestellt in Abb. 4, lassen sich transistorspezifische Größen ermitteln. Solche sind die Einschaltspannung  $U_{on}$ , das  $I_{on}$ - $I_{off}$ -Verhältnis, die Ladungsträgerbeweglichkeit, die aus der Steigung der Kurve berechnet wird, die Hysterese sowie der Subthreshold-Slope.

Die Einschaltspannung  $U_{on}$  wird definiert als Spannung, ab der der Transistor vom ausgeschalteten Zustand in den eingeschalteten übergeht. Dieser Punkt kann grafisch aus Transferkurven abgelesen werden und durchaus von Null abweichen. Dies kann verschiedene Ursachen haben, z.B. elektronische Fallenzustände an der Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche oder das Vorhandensein von Strukturdefekten im Dielektrikum [9]. Strukturdefekte können prozessbedingt durch Verunreinigungen oder bindungsbrechende Strahlung entstehen. Diese elektronischen Zustände können durch Anlegen einer elektrischen Spannung geladen oder entladen werden. Fallenzustände an der Grenzfläche von dielektrischer und halbleitender Schicht können einen direkten Einfluss auf den Stromtransportmechanismus innerhalb eines Transistors und auf die Einschaltspannung haben.

Das  $I_{on}$ - $I_{off}$ -Verhältnis kann als das Verhältnis zwischen dem maximalen gemessenen Drainstrom ( $I_{on}$ ) im eingeschalteten Zustand und dem minimalen Drainstrom ( $I_{off}$ ) im ausgeschalteten Zustand beschrieben werden.

Aus dem Verlauf der Transferkennlinie lässt sich des Weiteren die Ladungsträgerbeweglichkeit ableiten. Diese ist die Proportionalitätskonstante zwischen der Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger und dem angelegten elektrischen Feld. Aus Gründen der Vollständigkeit sei darauf hingewiesen, dass sich die Beweglichkeit auf verschiedene Weise aus den Kennlinien ermitteln lässt. An dieser Stelle sei aber nur die Berechnung der linearen Ladungsträgerbeweglichkeit beschrieben. Die lineare Beweglichkeit  $\mu_{lin}$  lässt sich aus der Steigung  $g_m$  der Transferkennlinie für kleine angelegte Source-Drain-Spannungen ermitteln [1]. Es ergibt sich für  $\mu_{lin}$  folgender Zusammenhang:

$$\mu_{lin} = \frac{L * g_m}{W * C_i * U_{DS}} \quad (1)$$

L = Kanallänge

W = Kanalweite

 $U_{DS}$  = Source-Drain-Spannung $g_m$  = Steigung im linearen Bereich $C_i$  = Kondensatorkapazität je Flächeneinheit $\mu_{lin}$  = Lineare Elektronenbeweglichkeit

## 2.1.1 Eigenschaften von dielektrischen Schichten

Dielektrische Schichten sind wichtige Komponenten in jedem Dünnschichttransistor. Durch die immer kompaktere Bauweise der Dünnschichttransistoren sowie den rasanten allgemeinen Fortschritt in der Displaytechnologie müssen dielektrische Materialien schon jetzt enorme Anforderungen erfüllen. Für zukünftige Entwicklungen ist es daher unverzichtbar, dass neuartige dielektrische Schichten entwickelt werden, welche den Anforderungen zukünftiger Technologien gerecht werden.

### Elektrische Isolationseigenschaften

Um einen Dünnschichttransistor zu schalten, müssen elektrische Spannungen an der Gateelektrode angelegt werden. Im Idealfall gestaltet sich dies verlustfrei, das heißt, ohne dass elektrischer Strom über das Dielektrikum abfließt. In realen Materialien können Ladungsträger die dielektrische Schicht allerdings überwinden und als sogenannter Leckstrom abfließen. Dieser Leckstrom verringert die Energieeffizienz des Dünnschichttransistors und ist daher ungewollt.

Zur Feststellung der elektrischen Isolationseigenschaften können Strom-Spannungsmessungen (IV-Messung) durchgeführt werden. In Abb. 5 ist ein exemplarischer IV Messaufbau gezeigt, in dem die zu vermessende Schicht in sogenannte MIS-Strukturen (engl. Metal-Insulator-Semiconductor) eingebettet wird. Die halbleitende Schicht der MIS-Strukturen muss hierbei so stark dotiert werden, dass ein ungehinderter Stromfluss möglich ist.

Bei den IV-Messungen werden anwachsende Feldstärken an die zu vermessenden Strukturen angelegt und die entstehenden Ströme werden gemessen. Eine ideale dielektrische Schicht hätte einen unendlich hohen elektrischen Widerstand. Über verschiedene Mechanismen entstehen allerdings Leckströme. Das Ausmaß und die Natur dieser Leckströme kann mit IV-Messungen festgestellt werden.

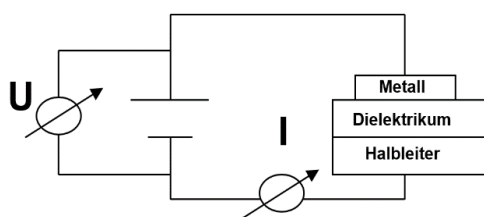


Abbildung 5. IV-Messaufbau nach [10].

So können Ladungsträger das Dielektrikum in diesen Metall-Dielektrikum-Halbleiter-Strukturen nach Anlegen einer Spannung auf unterschiedliche Weise überwinden [13]. Die bekannten Mechanismen: Direktes Tunneln, Fowler-Nordheim Tunneln, Poole-Frenkel Emission, Tunneln über Fehlstellen und Thermionische Emission sind in Abb. 6 dargestellt. Welcher Transportmechanismus in überwiegendem Maße vorliegt, hängt von mehreren Faktoren ab, wie z. B. die Schichtdicke des Dielektrikums, die Defektdichte, die Bandlücke und die Energiebarriere zwischen dem Metallkontakt und dem Valenzband des Halbleiters.

Beim direkten Tunneln Abb. 6 [a] stellt das Dielektrikum eine Potentialbarriere endlicher Höhe für die Elektronen dar. Diese Potentialbarriere kann nach klassischen physikalischen Modellen nicht überwunden werden. Quantenmechanisch betrachtet existiert allerdings eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Elektron die Potentialbarriere des Oxids direkt durchdringen kann. Diese Durchdringung der Potentialbarriere nennt sich Tunneln. Die Wahrscheinlichkeit, dass Tunneleffekte auftreten, nimmt bei kleiner werdenden Schichtdicken ( $D_{DE}$ ) zu.

Fowler-Nordheim-Tunneln Abb. 6 [b] setzt ein, wenn ein ausreichend hohes elektrisches Feld vorhanden ist. Das elektrische Feld sorgt für eine Absenkung des elektrischen Potentials des Metalls und damit zu einer verstärkten dreiecksförmigen Verformung des Bandes des Dielektrikums. Die energetische Barriere, die ein Elektron überwinden muss, ist nun nicht mehr die gesamte Schichtdicke des Dielektrikums ( $D_{DE}$ ), sondern nur noch die effektive energetische Barriere des Dielektrikums ( $D_{DE(EFF)}$ ).

Beim Tunneln über Fehlstellen Abb. 6 [c] werden Fehlstellen als Zwischenstationen benutzt, um größere Tunneldistanzen schrittweise zu überwinden. Als Fehlstellen können zum Beispiel Korngrenzen, Dotierungen, Punktdefekte oder ungesättigte Bindungen dienen.

Die Schottky-Leitung oder thermionische Emission Abb. 6 [d] tritt dann auf, wenn die Energie der Elektronen größer ist als die Barrierenhöhe des Dielektrikums ( $E > q\Phi_M$ ). Die Elektronen werden hierbei über die Potentialbarriere des Dielektrikums angehoben. Die Energieerhöhung der Elektronen wird meist durch thermische Energie erreicht, weshalb dieser Mechanismus auch „thermionische Emission“ genannt wird.

Ein weiterer Transportmechanismus in dielektrischen Schichten ist die Poole-Frenkel Emission Abb. 6 [e], nach H. H. Poole und Yakov Frenkel benannt. Sie publizierten 1938 den Mechanismus, unter welchem sich Elektronen langsam in einem elektrischen Isolator bewegen können. In Isolatoren können sich Elektronen befinden, welche sich in energetischen Fallenzuständen befinden. In diesen Zuständen sind die Elektronen an einzelnen Atomen gebunden und nicht beweglich. Durch thermische Fluktuationen kann dem Elektron genug Energie zugeführt werden, um in das Leitungsband zu gelangen. Dort kann es sich kurzzeitig durch die Schicht bewegen, bis es relaxiert und in einem weiteren Fallenzustand gefangen wird.

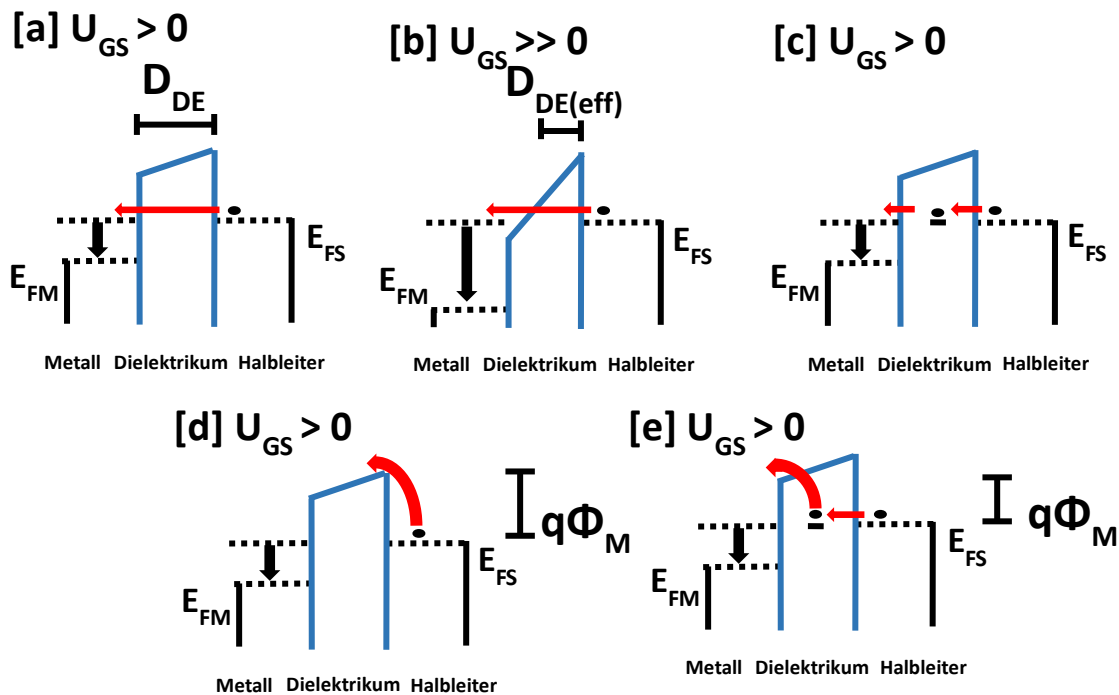


Abbildung 6. Übersicht über die verschiedenen Leckstrommechanismen. [a] Direktes Tunneln, [b] Fowler Nordheim Tunneln, [c] Tunneln über Fehlstellen, [d] Schottky-Emission, und [e] Poole Frenkel Emission nach [11].

Jeder dieser Transportmechanismen zeigt eine charakteristische Spannungs- und Temperaturabhängigkeit, so dass temperatur- und spannungsabhängige Messungen auf den Transportmechanismus rückschließen lassen. Bei lösungsbasierten Dielektrika kann dies kompliziert werden, da aufgrund von vielen Defekten oft mehrere Mechanismen zum Stromtransport beitragen.

### Dielektrischer Durchbruch

Als dielektrischen Durchbruch bezeichnet man den teilweisen oder vollständigen Verlust der Isolationseigenschaften des Dielektrikums nach Anlegen einer elektrischen Spannung. Dabei kann zwischen einem weichen und einem harten Durchbruch unterschieden werden [12]. Weiche Durchbrüche zeichnen sich durch einen moderaten Anstieg des Leckstroms aus, wohingegen der harte Durchbruch den Leckstrom innerhalb kürzester Zeit abrupt ansteigen lässt. Das Entstehen eines weichen und eines harten Durchbruchs ist in Abb. 7 dargestellt.

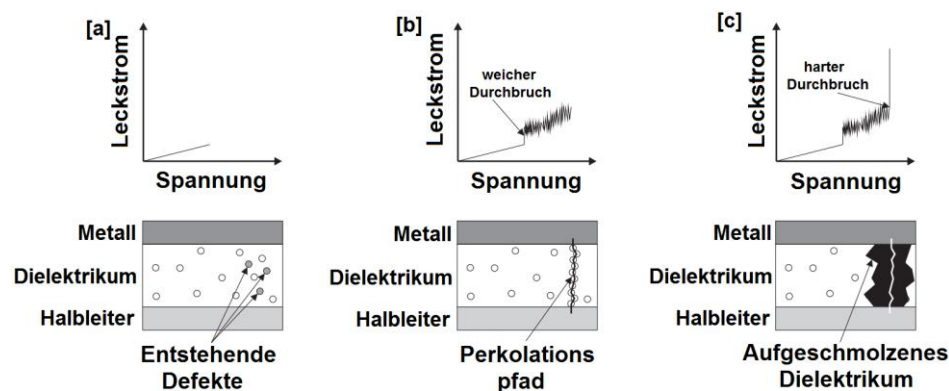


Abbildung 7. Entstehungsprozess eines [b] weichen und eines [c] harten Durchbruchs nach [13].

Durchbrüche entstehen durch die Ansammlung stressbedingter Defekte im Dielektrikum [14]. Bei Anlegen einer Spannung können Ströme über lokale Fehlstellen im Dielektrikum fließen. Mit zunehmenden Spannungen steigen die Ströme an und es entstehen zusätzliche Fehlstellen. Sobald die Dichte dieser Fehlstellen so stark zugenommen hat, dass sich ein leitfähiger Perkulationspfad durch das Dielektrikum gebildet hat, spricht man von einem weichen Durchbruch. Dieser Mechanismus kann reversibel sein. Entlang dieses Pfades kann es durch die hohe Verlustleistung zu einem lokalen Aufschmelzen des Dielektrikums kommen, welches zu einem sofortigen Anstieg des Leckstroms und einem harten Durchbruch führt.

### Relative Permittivität

Die relative Permittivität  $\epsilon_r$  ist eine weitere wichtige Kenngröße für dielektrische Schichten, die die Polarisierbarkeit des Materials beschreibt. Wechselwirkt ein Stoff mit einem elektrischen Feld, etwa wenn er sich in einem Kondensator befindet, so orientieren sich die Ladungsträger des Isolationsmaterials am elektrischen Feldvektor und bilden ein Polarisationsfeld, das dem äußeren Feld entgegenwirkt und dieses schwächt. Das Ausmaß dieser Feldschwächung lässt sich durch die sogenannte relative Permittivität  $\epsilon_r$  beschreiben.

Die relative Permittivität des Materials bzw. der Schicht setzt sich aus verschiedenen Polarisationsmechanismen im Material zusammen, welche sich entsprechend gegen das elektrische Feld anordnen. Diese Mechanismen sind elektrische Polarisation, ionische Polarisation, Orientierungspolarisation und Grenzflächenpolarisation. Sie zeigen unterschiedliche Trägheit und benötigen daher, charakteristisch für den jeweiligen Mechanismus, unterschiedlich lange für die Ausrichtung.

Wird das Material einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt, können daher, je nach Frequenz, manche der Mechanismen dem Wechselfeld folgen, sich entsprechend gegen das elektrische Feld anordnen und in einem erhöhten  $\epsilon_r$  resultieren. Andere Mechanismen hingegen können dies nicht mehr und liefern dementsprechend keinen feldschwächenden Beitrag. In Abb. 8 werden diese Beiträge schematisch dargestellt.

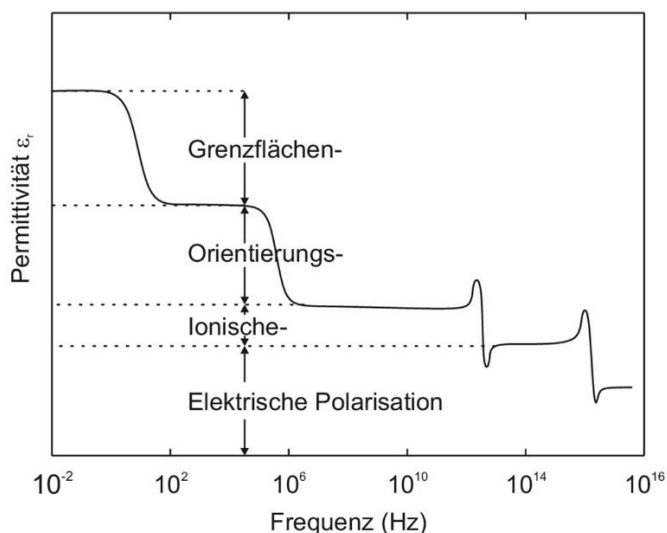


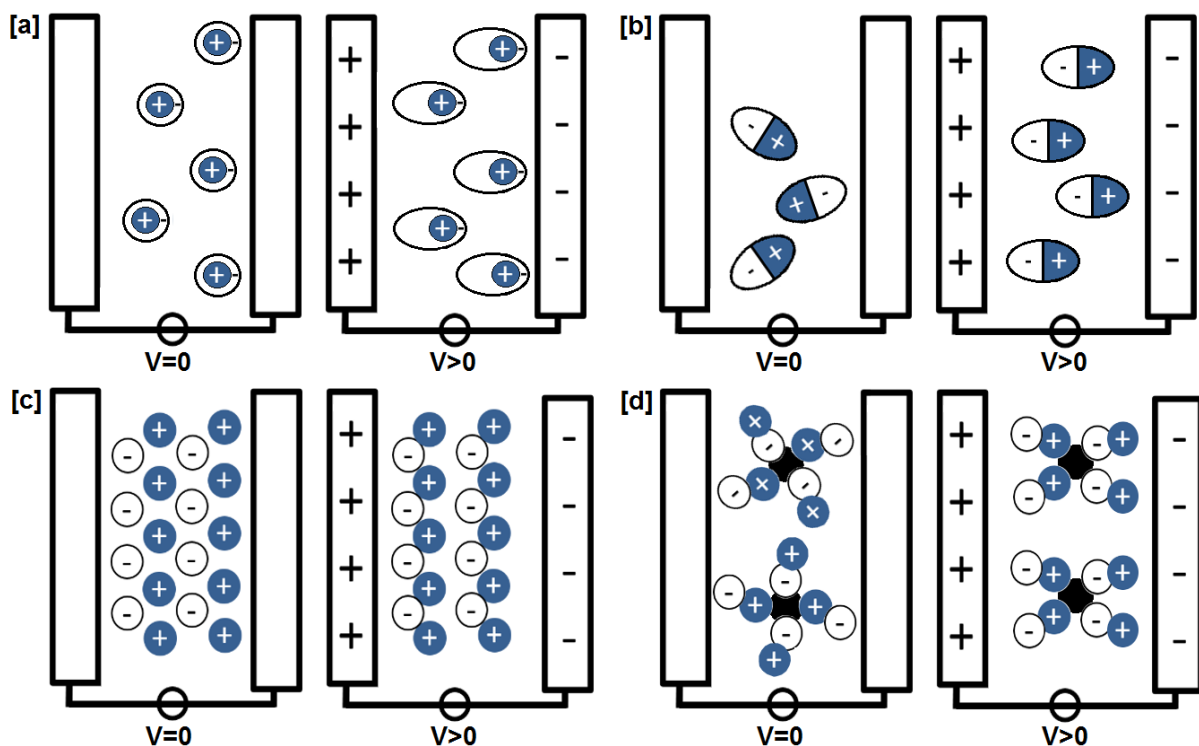
Abbildung 8. Frequenzabhängige relative Permittivität  $\epsilon_r$  und zugehörige Polarisationsmechanismen nach [15].

Die Elektronenpolarisation (Abb. 9 [a]) tritt generell in allen Materialien auf. Ursache dieser Polarisation ist, dass ein äußeres, elektrisches Feld die Schwerpunkte der Atomkerne und deren Elektronenhülle gegeneinander verschiebt. Stoffe, bei denen einzig dieser Mechanismus die Polarisation bewirkt, werden als unpolare Dielektrika bezeichnet.

Die Orientierungspolarisation ist in Abb. 9 [b] dargestellt. Viele Materialien sind aus Molekülen aufgebaut, die bereits ein permanentes Dipolmoment beinhalten. Diese Materialien erscheinen wegen der statisch verteilten räumlichen Orientierung der permanenten Dipole als elektrisch neutral. Das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes bewirkt eine Ausrichtung dieser Dipole, was dem elektrischen Feld entgegenwirkt. Stoffe mit diesen Eigenschaften werden als polare Dielektrika bezeichnet.

Bei der ionischen Polarisation Abb. 9 [c] bewirkt das Anlegen eines äußeren Feldes eine Verschiebung der positiven sowie der negativen Ionen gegeneinander, so dass Dipole im Material induziert und ausgerichtet werden.

In Abb. 9 [d] ist die Grenzflächenpolarisation dargestellt. Als Grenzflächenpolarisation wird die ladungskompensierende Bewegung von Ladung an Grenzflächen bei Anlegen von elektrischen Feldern bezeichnet. Grenzflächen können zum Beispiel Korngrenzen innerhalb der dielektrischen Schicht, aber auch die Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum sein.



**Abbildung 9. Schematische Darstellung der Polarisationsmechanismen. [a] Elektrische Polarisation, [b] Orientierungspolarisation, [c] ionische Polarisation und [d] Grenzflächenpolarisation von Materialien in einem Kondensator bei ausgeschaltetem (links) und eingeschaltetem Feld (rechts) nach [11].**

Die relative Permittivität wird meistens in MIS-Strukturen vermessen. Sie können aufgrund ihrer Geometrie als Plattenkondensatoren beschrieben werden. Der physikalische Zusammenhang zwischen der Kapazität, der Schichtdicke, der Permittivität und der aktiven Fläche des Dielektrikums in einem Plattenkondensator ist in der folgenden Formel beschrieben:

$$C = \frac{\epsilon_0 * \epsilon_r * A}{d} \quad (2)$$

C	Kapazität	A	Aktive Fläche
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums	d	Schichtdicke
$\epsilon_r$	Permittivität des Dielektrikums		

Die moderne MOSFET Transistortechnologie zeichnet sich durch die ständige Abnahme der Strukturgrößen aus. Daher ist man bemüht, die Fläche eines Transistors so klein wie möglich zu gestalten [16]. Möchte man dies realisieren, so muss gemäß Formel 2 die Schichtdicke reduziert und/ oder die Dielektrizitätskonstante erhöht werden. Geringere Schichtdicken bringen jedoch Probleme mit sich. So neigt das Dielektrikum bei zu geringen Schichtdicken zu Leckströmen durch Tunneln. Daher ist man bemüht, einen bestimmten Grenzwert für die Schichtdicke nicht zu unterschreiten und stattdessen die Dielektrizitätskonstante zu erhöhen.

Auch für TFTs in Displays werden kleinere Ausmaße angestrebt. Hierdurch sollen Pixelgrößen verkleinert und Bildschirme mit höheren Auflösungen ermöglicht werden. Kritische Schichtdicken werden hier allerdings heutzutage noch nicht erreicht. Die limitierende Funktionsschicht ist in diesen Anwendungen vor allen Dingen die halbleitende Schicht, welche bei vergrößerter Pixeldichte erhöhte Beweglichkeiten aufweisen muss.

### CV-Messungen

Um dielektrische Schichten auf ihre relative Permittivität und auf mögliche Polarisationsmechanismen zu untersuchen, können CV-Messungen (englisch für capacitance-voltage, Kapazität-Spannung) durchgeführt werden. Mit Kenntnis der Kapazität und der Schichtdicke der dielektrischen Schicht lässt sich die relative Permittivität mittels umgestellter Formel (2) errechnen.

$$\epsilon_r = \frac{C_{ges} * d}{\epsilon_0 * A} \quad (3)$$

$C_{ges}$	Gesamtkapazität	A	Aktive Fläche
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums	d	Schichtdicke
$\epsilon_r$	Permittivität des Dielektrikums		

CV-Messungen können wie IV-Messungen an MIS-Strukturen durchgeführt werden. Zur Durchführung der Messung wird eine elektrische Gleichspannung an die Elektroden angelegt, welche mit einer kleinen Wechselspannung variierender Frequenz überlagert wird.

Bei den Messungen wird die Austrittsarbeit des Metalls der MIS-Struktur über Variation der Spannung am Metall verändert. Je nach Austrittsarbeit verformt sich, wie bereits beschrieben (siehe Kapitel 2.1.), auch die Bandstruktur des Halbleiters an der Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche. Die Zustände Verarmung, Grundzustand und Akkumulation werden durchlaufen, wodurch sich die gemessene Gesamtkapazität (wie in Abb. 10 gezeigt) verändert.

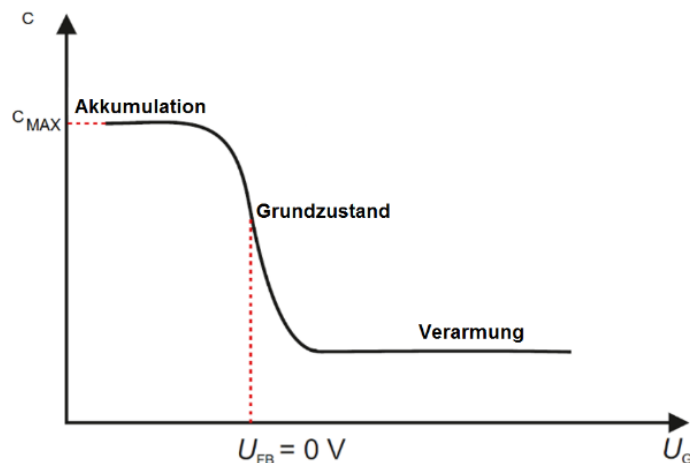


Abbildung 10. Beispielhafte CV-Kurve nach [10].

Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass MIS-Strukturen im Verarmungszustand an der Grenzfläche von dielektrischer und halbleitender Schicht Raumladungszonen ausbilden, welche sich durch das Verdrängen der Majoritätsladungsträger (Elektronen im Falle eines n-Halbleiters) auszeichnen und somit die Gesamtkapazität erniedrigen.

Raumladungszonen verringern die Gesamtkapazität, da sie selbst eine Kapazität aufweisen und somit als mit der dielektrischen Schicht in Reihe geschaltete Kondensatoren wirken.

Da die Größe der Raumladungszone  $d_{RLZ}$  wie beschrieben von der angelegten Spannung abhängig ist, verändert sich die Gesamtkapazität der MIS-Struktur bei Variation der angelegten Spannung.

Bei der Bestimmung von  $\epsilon_r$  aus CV-Messungen wird für  $C_{ges}$  die ermittelte Kapazität bei maximaler Akkumulation ( $C_{MAX}$ ) eingesetzt, um kapazitive Effekte der Raumladungszone auszuschließen. Durch Variation der Frequenz der überlagernden Wechselspannung kann außerdem festgestellt werden, welche feldschwächenden Polarisierungseffekte in einer dielektrischen Schicht auftreten können, da diese frequenzabhängig auftreten.

### Bandlücke der dielektrischen Schichten

Die Bandlücke vom Dielektrikum, der Valenzband-Offset und der Leitungsband-Offset zwischen dem eingesetzten dielektrischen und dem halbleitenden Material sind wichtige Größen für Dünnschichttransistoren. In Dünnschichttransistoren liegt die Bandlücke des Halbleiters in der Bandlücke des Dielektrikums. Die sich bildenden Valenzband- und Leitungsband-Offsets sollten möglichst groß eingestellt werden, um Ladungsträgertransporte zu erschweren. Tabelle 1 zeigt beispielhaft die Leitungsbandabstände sowie die Valenzbandabstände verschiedener dielektrischer Materialien zu dem häufig eingesetzten Halbleitermaterial InGaZnO<sub>4</sub> oder kurz IGZO.

	Dielektrisches Material	$\Delta E_L$ (eV)	$\Delta E_V$ (eV)
<b>Metalloxid Dielektrika</b>	GaO <sub>x</sub>	0,7	1,0
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,7	0,6
	HfO <sub>2</sub>	1,1	1,7
	ZrO <sub>2</sub>	1,0	1,6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2,8
<b>Andere Dielektrika</b>	SiO <sub>x</sub>	2,5	3,3
	SiN <sub>x</sub>	0,1	2,0

Tabelle 1. Leitungsbandabstände sowie die Valenzbandabstände verschiedener dielektrischer Materialien zu dem häufig eingesetzten Halbleitermaterial IGZO nach [17].



$\text{SiN}_x$  weist kleinere Leitungsband- sowie Valenzbandabstände auf als  $\text{SiO}_x$ . Im Sinne der Bandlücke der Materialien eignet sich  $\text{SiO}_x$  daher eher als Dielektrikumsmaterial als  $\text{SiN}_x$ .

Wie bereits angesprochen ist es wünschenswert, dass die dielektrische Schicht im Dünnschichttransistor eine hohe Permittivität aufweist. Die Wahl eines dielektrischen Materials mit hoher Permittivität kann allerdings zu Problemen führen. In der Literatur wird für Isolatoren ein gegenläufiger Zusammenhang zwischen der Permittivität und der Bandlücke beschrieben [18]. Materialien mit sehr großen Permittivitätszahlen haben demnach eine relativ kleine Bandlücke, während Materialien mit sehr kleinen Permittivitätszahlen eine relativ große Bandlücke aufweisen. Für stabile Dünnschichttransistoren muss daher ein Kompromiss aus Dielektrizitätskonstante und Bandlücke gefunden werden.

Aktuelle Forschungsanstrengungen versuchen dieses Dilemma durch Zweischichtsysteme zu umgehen. So werden zum Beispiel  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schichten, welche eine große Bandlücke von 5,3 eV und relativ kleine Permittivitätszahl von 7 aufweisen, mit  $\text{HfO}_2$  Schichten, welche eine relativ kleine Bandlücke von 3,5 eV und eine große Permittivitätszahl von 80 aufweisen, kombiniert [19]. Technisch relevant sind diese Ansätze für TFTs in Displays allerdings nicht. Die erreichten höheren Permittivitätszahlen rechtfertigen die aufwendigere Prozessierung nicht.

Um mit den etablierten Materialsystemen konkurrieren zu können, sollten neuartige Dielektrika mindestens eine Bandlücke von 5 eV und eine Permittivitätszahl von mindestens 3,5 aufweisen.

### Inertheit

Thermodynamische Inkompatibilität zwischen der dielektrischen Schicht und der dieser Schicht angrenzenden Schichten resultiert oftmals in ungewollten chemischen Reaktionen in diesem Bereich. Es bilden sich Zwischenschichten aus. Diese Zwischenschichten können als zusätzliche Kondensatoren agieren. In Kapitel 2.2.3. wurde bereits erwähnt, dass die Kapazität des Systems möglichst hoch eingestellt werden sollte. Schaltet man allerdings zwei Kondensatoren in Reihe, so erniedrigt sich die Kapazität des Gesamtsystems. Daher ist stets die Kompatibilität der aufeinander abgeschiedenen Schichten zu berücksichtigen.

### Topografie und Morphologie

Wie bereits erläutert, sammeln Dünnschichttransistoren mit n-dotierten Halbleitern im Akkumulationsmodus Elektronen an der Grenzfläche zwischen dielektrischer Schicht und Halbleiterschicht an, so dass ein Stromfluss an dieser Grenzfläche ermöglicht wird. Daher sollte diese Grenzfläche, also die Oberfläche der dielektrischen Schicht, möglichst eben und frei von Störstellen sein.

Des Weiteren hat die Morphologie der Schichten Einfluss auf ihre elektrischen Isolationseigenschaften. Bei kristallinen dielektrischen Schichten können Leerstellen, Zwischengitterplätze und Liniendefekte innerhalb der Kristallstruktur Stromtransportmechanismen ermöglichen. Aber auch in amorphen Materialien ist die Morphologie der dielektrischen Schichten wichtig. So können Poren oder eingelagerte Partikel schichtinterne Oberflächenströme ermöglichen. Des Weiteren können Poren die effektive Schichtdicke der dielektrischen Schichten punktuell herabsetzen. Elektrische Durchbrüche können sich an diesen Positionen eher ereignen.

## 2.2 Dielektrische Schichten für TFTs

Gängige Herstellungsprozesse für dielektrische Schichten, welche heutzutage genutzt werden, weisen individuelle Vor- und Nachteile auf. Die gängigsten Herstellungsverfahren, um dielektrische Dünnschichten für die Displaytechnologie zu produzieren, werden in Kapitel 2.2.1. beschrieben. Kapitel 2.2.2. führt die gängigsten dielektrischen Materialsysteme für moderne Displays auf. Der aktuelle Forschungsstand zu lösungsbasiert hergestellten dielektrischen Schichten, vor allem aus Sol-Gel- und Silazanpräkursoren, wird in Kapitel 2.2.3. beschrieben.

### 2.2.1 Gängige Herstellungsrouten

Dielektrische Materialsysteme können über eine Vielzahl verschiedener Beschichtungstechniken als Dünnschicht auf Substraten aufgebracht werden. In der heutigen Displaytechnologie kommen jedoch ausschließlich plasmaunterstützte chemische Gasphasendepositionstechniken (PECVD) und lösungsbasierte Verfahren zum Einsatz, die nachfolgend beschrieben werden.

Beim CVD Verfahren werden leicht flüchtige Präkursormaterialien verdampft und dem zu beschichteten Substrat zugeführt. Das Substrat wird auf Temperaturen von über 800°C erhitzt und der Präkursor wird hier dann thermisch zersetzt oder zur Reaktion gebracht [20]. Auf diese Weise wird aus den gasförmigen Präkursoren ein festes Beschichtungsmaterial erzeugt, das sich auf dem Substrat als kristalline oder amorphe Schicht absetzt. Schichten, welche mittels CVD Verfahren hergestellt werden, weisen sehr gute morphologische Schichtqualitäten auf. Aufgrund der Vakuumtechnologie und der hohen Temperaturen, auf die das Substrat erhitzt werden muss, ist diese Technik allerdings sehr energieintensiv. Außerdem ist die Beschichtung von temperaturempfindlichen Substraten nicht möglich.

In der Displayindustrie wird daher das PECVD Verfahren verwendet. Ein großer Vorteil von PECVD sind die wesentlich niedrigeren Prozesstemperaturen. Sie liegen bei Temperaturen zwischen 200°C und 500°C, schonen somit die zu beschichtenden Substratwerkstoffe und ermöglichen weniger energieintensive Prozesse. Da bei diesen Temperaturen die thermische Energie zur thermischen Umsetzung der Präkursoren nicht ausreicht, wird das Präkursorgas durch ein Plasma angeregt und zersetzt.

Industriell prozessierte PECVD Dünnschichttransistoren weisen meist Siliziumnitrid als Dielektrikumsmaterial auf. Konventionelle Filme dieser Art können mit den Reaktionsgasen Silan ( $\text{SiH}_4$ ) Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) in geeigneten Mischungsverhältnissen hergestellt werden. Die Materialien werden auf Substraten zu festen Filmen umgewandelt. PECVD Siliziumnitridfilme weisen meist kein stöchiometrisches Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) auf, sondern sind wasserstoffhaltig (beispielsweise  $\text{Si}_3\text{N}_{2,125}\text{H}_{1,125}$  [96]).

Alternativ können auch Siliziumoxid Schichten aus Monosilan und Sauerstoff hergestellt werden. Aufgrund des pyrophoren Charakters dieses Gasgemisches wird allerdings bevorzugt TEOS (Tetraethylorthosilikat) als Präkursormaterial eingesetzt. Entstehende Kohlenwasserstoffkontaminationen können durch Zugabe von Sauerstoff oder Ozon eliminiert werden [93].

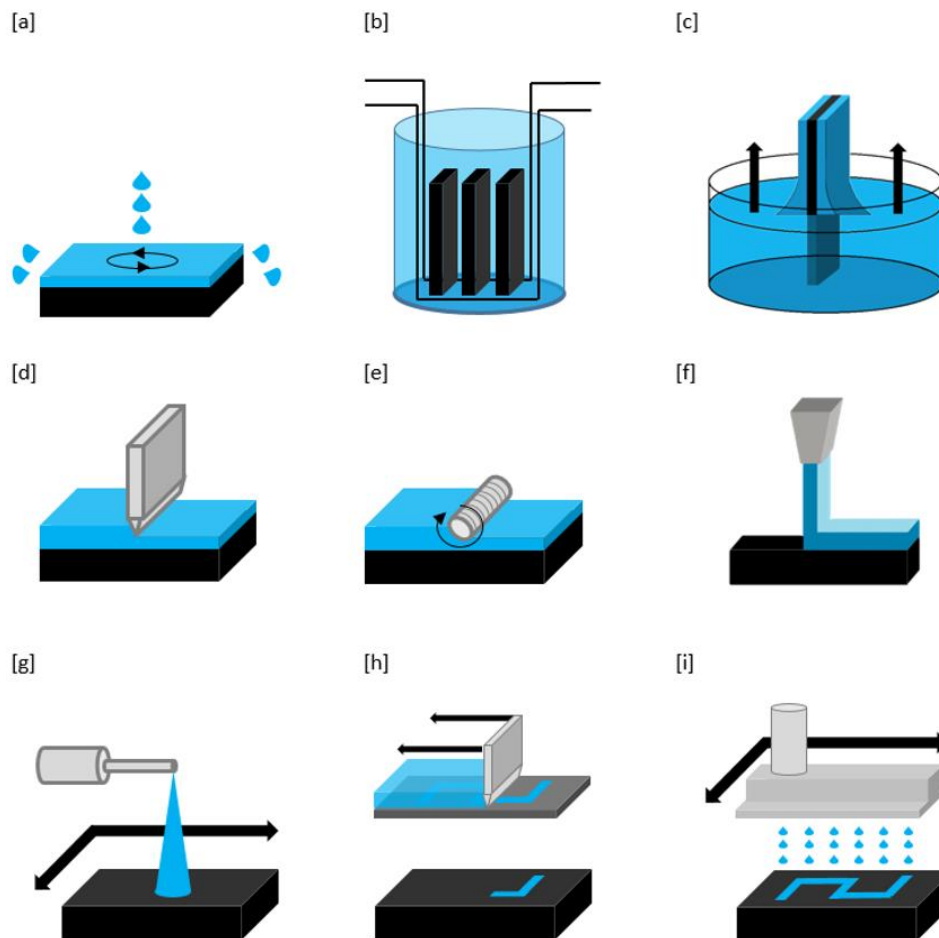
Eine Alternative zu den beschriebenen CVD-Verfahren stellt die lösungsprozessierte Auftragung dielektrischer Schichten dar. Beim lösungsbasierten Auftragen dielektrischer Schichten wird ein Präkursormaterial in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, homogen auf einem Substrat aufgebracht und anschließend durch Energieeintrag in einer chemischen Reaktion oder durch Trocknung zu dielektrischen Schichten umgewandelt. Der Energieeintrag kann zum Beispiel durch Temperatur oder kurzwelliges Licht erfolgen.

Diese Methode ist, ökonomisch betrachtet, eine bessere Möglichkeit dielektrische Schichten zu erzeugen, weil keine komplexen Vakuumtechniken nötig sind und diese Technik somit sehr energiesparend und kostengünstig ist. Auch das Hochskalieren von lösungsbasierten Prozessen ist einfacher als bei anderer Verfahren. Massenproduktionsprozesse werden hierdurch vereinfacht. Der gegenwärtige Stand der Technik zu lösungsprozessierten Schichten für Dünnschichttransistoren ist in Kapitel 2.2.3. dargestellt.

Die Auftragung der Präkursorlösungen für die lösungsbasierte Prozessierung ist über verschiedenste Techniken möglich. So stellt zum Beispiel das Spin-Coating (Abb. 11[a]) eine einfache und schnell durchführbare Alternative zum Abscheiden von Dünnschichten im Labormaßstab dar. Das zu beschichtende Substrat wird bei dieser Technik auf einem Drehteller fixiert. Mit einer Dosiereinrichtung über dem Substrat kann dann die gewünschte Menge der Lösung aufgebracht und anschließend das Substrat zur Rotation gebracht werden. Hierbei wird die Lösung gleichmäßig über die Substratoberfläche verteilt. Eventuell überschüssiges Material wird vom Substrat abgeschleudert. Über die Drehgeschwindigkeit des Substrates lassen sich die auf die Lösung wirkenden Fliehkräfte und damit die resultierenden Filmdicken variieren. Für größere Substrate eignet sich diese Methode allerdings weniger, da die wirkenden Fliehkräfte zu groß werden.

Zusätzlich zu dieser Technik gibt es eine Vielzahl weiterer lösungsbasierter Beschichtungsprozesse. So werden die chemische Badabscheidung (b) oder Dip Coating (c) verwendet. Für großflächige Substratbeschichtungen bieten sich die Techniken Rakeln, wobei man zwischen Messerrakeln [d] und Spiralrakeln [e] unterscheidet, Schlitzdüsenbeschichtung [f] und Sprühbeschichtung [g] an.

Soll das Material nicht flächig, sondern orts aufgelöst aufgebracht werden, so kann die erzeugte dielektrische Schicht durch aufwendige Lithografieprozesse strukturiert werden. Alternativ bieten sich auch die Drucktechniken Siebdruck [h] Tintenstrahldruck [i] an [3].



**Abbildung 11.** Übersicht über die lösungsbasierten Beschichtungstechniken. [a] Spin-Coating, [b] chemische Badabscheidung, [c] Dip Coating [d] Messerrakeln, [e] Spiralrakeln, [f] Schlitzdüsenbeschichtung, [g] Sprühbeschichtung, [h] Siebdruck und [i] Tintenstrahldruck nach [3].

Eine weitere Methode zur Erzeugung von hochqualitativen dielektrischen Schichten ist die thermische Oxidation von Silizium. Diese Methode kann zwar nur auf Substraten aus Silizium angewendet werden und findet somit in der modernen Displaytechnologie keine Verwendung, soll jedoch aufgrund der hohen Relevanz bei integrierten Schaltkreisen trotzdem kurz beschrieben werden.

Bei dieser Methode wird ein Siliziumsubstrat bei hohen Temperaturen (800°C - 1100°C) oberflächlich oxidiert. Die Oberfläche wird hierdurch zu amorphem Siliziumdioxid umgewandelt. Man unterscheidet hierbei zwischen Trocken- und Feuchtoxidation, je nachdem, ob das oxidierende Prozessgas Sauerstoff oder feuchter Sauerstoff ist [20]. Siliziumoxidschichten, welche über die thermische Oxidation von Siliziumsubstraten hergestellt werden, weisen exzellente morphologische Eigenschaften und typische Leckströme von  $1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  bei einer Feldstärke von  $1 \text{ MV/cm}$  auf. Aufgrund der sehr guten Reproduzierbarkeit des Verfahrens werden in dieser Arbeit dielektrische Schichten, welche durch thermische Oxidation von Silizium hergestellt wurden, als Referenzmaterial verwendet.

## 2.2.2 Gängige Materialsysteme

Die in der Displayindustrie am meisten genutzten Materialien für dielektrische Schichten in Transistoren sind  $\text{SiN}_x$  und  $\text{SiO}_x$ . Sie werden standardmäßig über PECVD Techniken in hervorragender Qualität abgeschieden [1]. Bei einer standardmäßigen Bandlücke von 5,3 eV weist  $\text{SiN}_x$  eine Permittivität von 7,0 auf. PECVD  $\text{SiN}_x$  kann bereits bei 250°C prozessiert werden [24]. Auch die Forschungsgruppe um Manoy Nag untersuchte PECVD  $\text{SiN}_x$  Schichten, welche bei Prozessierungstemperaturen von lediglich 250°C hergestellt wurden [21]. Sie nutzten hierzu  $\text{SiH}_4$  und  $\text{N}_2$  als gasförmige Präkursoren. Die Schichten wiesen bei elektrischen Felddichten von 2 MV/cm Leckströme von noch  $1,6 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> und eine Dielektrizitätskonstante von 5,6 auf. Über die Parameter des PECVD Beschichtungsprozesses lassen sich die Schichteigenschaften der entstehenden  $\text{SiN}_x$  Schichten verändern. Eine veränderte Charakteristik der Transistoren hinsichtlich der Elektronenbeweglichkeit in ihren Halbleiterschichten und ihrer Einschaltspannung sind die Folge [22].

$\text{SiO}_x$  weist standardmäßig eine Bandlücke von etwa 9 eV, eine Permittivität von etwa 3,9 auf und einen Leckstrom von etwa  $1 \cdot 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> bei elektrischen Feldstärken von 1 MV/cm auf. Auch  $\text{SiO}_x$  Schichten, welche bei niedrigen Temperaturen von 250°C prozessiert wurden, wurden von der Forschungsgruppe um Manoy Nag untersucht. Hierbei wurden  $\text{SiH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  als gasförmige Präkursoren genutzt. Diese Schichten wiesen bei elektrischen Felddichten von 2 MV/cm Leckströme von noch  $8 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> und eine Dielektrizitätskonstante von 4,5 auf [21].

Gängige Materialsysteme in der Forschung und Entwicklung sind z.B. Hafniumdioxid oder Aluminiumoxid.  $\text{HfO}_2$  weist eine hohe Permittivität von 25,0 und eine Bandlücke von 5,8 eV auf. Es ist damit ein attraktives Materialsystem für dielektrische Schichten und es wird versucht dieses in Transistoren zu implementieren [23].

Aluminiumoxid weist eine Permittivität von 9,0 bei einer Bandlücke von 8,8 eV auf. Problematisch ist allerdings, dass es nach der Prozessierung meist in polykristalliner Form vorliegt. Polykristalline Korngrenzen können zum Tunneln über Fehlstellen und damit zu Leckströmen führen [11].

## 2.2.3 Lösungsprozessierte Schichten für Dünnschichttransistoren

In Kapitel 2.2.1. wurden die Vorteile der lösungsbasierten Auftragung dielektrischer Schichten aufgeführt. Der aktuelle Forschungsstand zu dieser Technik und zu wichtigen Präkursormaterialien, Sol-Gel-Präkursoren und Silazanpräkursoren, soll in diesem Kapitel gegeben werden.

### Forschungsstand zu lösungsprozessierten dielektrischen Schichten

Seit den frühen 1990er Jahren gibt es massive Forschungsanstrengungen im Bereich der Funktionsmaterialien für Dünnschichttransistoren in Displayanwendungen [25] [26]. Es wurde permanent versucht, die verwendeten Techniken und Materialien zu optimieren.

Aktuelle industriell eingesetzte Herstellungsprozesse zur Erzeugung der halbleitenden TFT-Schicht basieren auf dem Abscheiden von amorphem Silizium über CVD Prozesse, auf LTPS (low temperature polycrystalline silicon) sowie auf gesputterten Mischoxiden aus den Elementen Indium, Gallium und Zink (IGZO). Die gängigen industriellen Routen zur Abscheidung der dielektrischen Schicht basieren (wie oben beschrieben) alle auf dem PECVD-Verfahren.

Diese Techniken sind kostenintensiv, weshalb in den letzten Jahren alternativen Routen (meist lösungsbasiert) in den Forschungsfokus getreten sind. Die lösungsbasierte Herstellungsrouten hat den Vorteil, dass sie einfach und kostengünstig eingesetzt und einfach in Massenproduktionsprozesse eingebunden werden kann [3] [27].

Intensive Anstrengungen zur Lösungsprozessierung von Dünnschichten für die Displayindustrie gab es vor allen Dingen bei halbleitenden TFT-Schichten [28]. Hierbei wurde intensiv an neuartigen Präkursoren und Prozessschritten geforscht und es gab enorme Fortschritte [29] [30] [31]. Während die Forschung im Bereich der lösungsprozessierten Halbleiter stark vorangetrieben wurde, gab es von den Displayherstellern relativ wenige Anstrengungen bei den lösungsprozessierten Dielektrika. Selbst bei Forschungen an Dünnschichttransistoren mit lösungsprozessierten Halbleitern wurden meist dielektrische Schichten verwendet, die über Vakuumprozesse hergestellt wurden [32] [33] [34] [35]. Die Aktivitäten zur Herstellung von lösungsbasierten dielektrischen Schichten werden meist nur im akademischen Rahmen an Universitäten und Forschungseinrichtungen betrieben.

Als Präkursoren für lösungsprozessierte dielektrische Schichten werden dabei vor allem Sol-Gel-Systeme und Silazane verwendet [36]. Diese Materialsysteme sind von den sogenannten PDCs (englisch: Polymer-Derived Ceramics für Keramiken polymeren Ursprungs) wohl bekannt. PDCs können durch Pyrolyse von organischen Silikopolymeren wie Polykarbosiloxan, Polysilazane oder Polysilsesquiazane hergestellt werden. Diese können aus Sol-Gel- und Silazanpräkursoren gewonnen werden [37]. Auch für die Herstellung von dielektrischen Dünnschichten können diese Präkursorsysteme polymerisiert und thermisch umgewandelt werden. Die eingesetzten Temperaturen zur Pyrolyse liegen bei PDCs allerdings, mit teilweise mehr als 1000°C, deutlich höher, als es bei der thermischen Umwandlung von dielektrischen Schichten gewünscht ist.

Nur wenige Forschungsergebnisse liegen bisher zu Projekten an Dünnschichttransistoren mit kombinierten lösungsprozessierten Halbleiter- und Dielektrikumsschichten vor [38] [39] [40].

### Einsatz von Sol-Gel Präkursoren

Um dielektrische Schichten aus der Lösung herzustellen, bieten sich Sol-Gel-Systeme an [41]. Diese können als Dünnschichten auf Substrate prozessiert werden und dort zur Sol-Gel-Reaktion angeregt werden, um eine temperaturbeständige dielektrische Schicht auszubilden. Für solche dielektrischen Schichten können verschiedenartige Sol-Gel Präkursoren eingesetzt werden.

So gibt es beispielsweise die klassischen Alkoholatpräkursoren Tetraethylorthosilicat (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) und Tetramethylorthosilicat (TMOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ), welche für die Herstellung von  $\text{SiO}_x$  Schichten genutzt werden können. Die Gruppe um Vishwas hat TEOS Schichten bei 300°C hergestellt und konnte Leckstromdichten von  $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  erreichen [42]. Liu et al. konnten mit einer Ausheiztemperatur von 350°C leichte Verbesserungen erzielen und Leckströme von  $4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  messen [43]. Die Permittivität der hergestellten Schichten war allerdings mit jeweils 2,2 recht niedrig. Um alternative dielektrische Materialsysteme mit höherer Permittivität herstellen zu können, kann aber auch auf Alkoxide von Metallen ausgewichen werden. Die Forschungsgruppe um R. Shacham hat zum Beispiel Zirkonium(IV)propoxid  $\text{Zr}(\text{O}_4\text{C}_{12}\text{H}_{28})_4$  eingesetzt, um  $\text{ZrO}_x$  Schichten zu erzeugen. Für die Schichten wurde die Elektrodepositions-methode mit unterschiedlich langer Beschichtungszeit benutzt. Auf diese Art konnten Schichten unterschiedlicher Schichtdicke hergestellt. Nach einer Beschichtungszeit von einer Stunde konnten Schichten mit Schichtdicken von etwa 300 nm erzeugt werden, welche Leckstromdichten von etwa  $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  aufwiesen [44].

Alternativ kann auch Aluminiumtrichlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) genutzt werden, um  $\text{AlO}_x$  Schichten herzustellen. C. Avis und J. Jang nutzten diesen Präkursor, um lösungsbasierte Transistoren über Spin-Coating und Tintenstrahldruck herzustellen. Sie beschrieben erreichte Leckstromdichten von  $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  für ihre

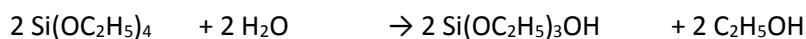
dielektrischen Schichten. Zudem konnten mit diesen Schichten funktionsfähige Transistoren hergestellt werden. Die Transistoren, welche über Spin-Coating hergestellt wurden, erreichten Mobilitätswerte von  $33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , über Tintenstrahl Druck hergestellte Transistoren erreichten Mobilitätswerte von  $24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [45].

Jiang et al. konnte für  $\text{TiO}_x$  Schichten Leckströme von  $1 \cdot 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$  bei einer Feldstärke von  $1 \text{ MV}/\text{cm}$  feststellen. Die Schichten lagen damit auf ähnlichem Niveau wie vergleichbare Schichten aus Gasphasenabscheidungen. Die Schichten ermöglichten den Bau von Transistoren, welche Sättigungsbeweglichkeiten von  $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreichten [46].

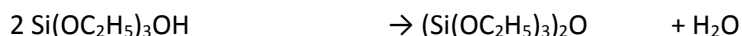
Die Forschungsgruppe um M. Nayak konnte durch ein kombiniertes Sol-Gel-System von Bariumhydroxid, Strontiumhydroxid und Titan(IV)-Isopropoxid bei einer Umwandlungstemperatur von  $800^\circ\text{C}$  eine Permittivität von 650 feststellen. Allerdings liefern diese Materialsysteme sehr hohe Leckströme. Schichtsysteme, umgewandelt bei  $700^\circ\text{C}$ , zeigten bereits bei einer angelegten elektrischen Feldstärke von  $0,075 \text{ MV}/\text{cm}$  Leckströme von  $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$  [47].

Sol-Gel-Systeme verdichten sich im Allgemeinen über gekoppelte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Folgendes Schema zeigt die Reaktionen exemplarisch für Tetraethylorthosilicat (TEOS):

### 1. Hydrolyse:

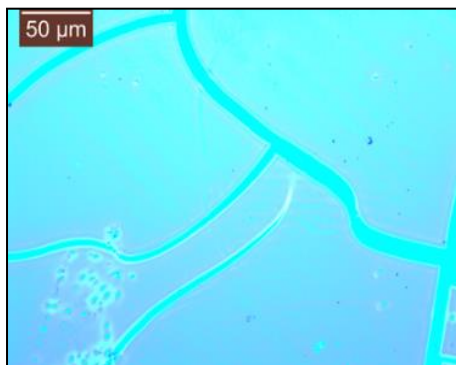


### 2. Kondensation:



Die Silizium-Alkoholat-Bindung des Präkursors wird im ersten Schritt partiell mit Wasser hydrolysiert und Alkohol abgespalten. Die entstehenden partiell hydrolysierten Spezies können dann im zweiten Schritt durch Kondensationsreaktionen zu Dimeren weiterreagieren. Durch gekoppelte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen im folgenden Schritt können Sol-Gel-Systeme dann zu Molekülen großer Molmasse weiterreagieren. Zwei Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  werden bei diesen Reaktionen im System aufgenommen, während zwei Moleküle  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben werden.

Bei der Ausbildung dielektrischer Filme aus Tetraethylorthosilicat oder gleichartigen Alkoholaten kann dies zu Problemen führen. So kommt es aufgrund der Stöchiometrie der Reaktionen zu verringerten Schichtvolumina. Dies führt zu mechanischem Stress in den sich verfestigenden Schichten. Im Extremfall kann dies zum Bruch der Schicht führen. Abb. 12 Abbildung 12 zeigt beispielhaft einen Spannungsriss in dielektrischen Schichten aus TEOS, wie er bei den Arbeiten von Jaehnik et. al ab der kritischen Schichtdicke von ca. 120 nm auftrat [48].



**Abbildung 12.** Mikroskopaufnahme des Schichtbildes einer dielektrischen  $\text{SiO}_x$  Schicht basierend auf Tetraethylorthosilicat (TEOS) aus [48].

### Einsatz von Silazanpräkursoren

Eine weitere Klasse der Präkursorssysteme für lösungsbasierte Beschichtungen bilden die Silazane. Die bekanntesten Silazanpräkursoren für lösungsprozessierte dielektrische Schichten sind Perhydropolysilazane (PHPS) mit der Summenformel  $(\text{SiH}_2\text{NH})_n$ . Schichten hergestellt aus PHPS weisen nach offiziellen Zahlen der Firma AZ Electronics folgende physikalische Eigenschaften auf:

Ausheiztemperatur	Filmschrumpfen	$\epsilon_r$	Härte	Leckstrom	Brechungsindex
400°C	-16%	5.3	6.7	$<1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	1.45
450°C	-17%	5.0	8.3	$<1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	1.44
500°C	-17%	4.6	8.8	$<1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	1.44
600°C	-17%	4.6	8.8	$<1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$	1.43
700°C	-17%	4.3	9.5	$<1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$	1.43
800°C	-18%	4.0	9.5	$<1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$	1.44
900°C	-18%	4.0	9.9	$<1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$	1.45
1000°C	-18%	4.0	10.0	$<1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$	1.45

**Tabelle 2. Schichteigenschaften lösungsprozessierter dielektrischer Schichten aus PHPS bei variierender Ausheiztemperatur nach [49].**

Mit steigender Ausheiztemperatur verdichtet sich das Schichtgefüge der dielektrischen Filme. Dementsprechend kann verstärktes Schrumpfen der Schichtdicken, sinkende Permittivitäten und ein Ansteigen der Härte festgestellt werden. Die Leckströme können durch Erhöhen der Ausheiztemperatur von  $<1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  auf  $<1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$  gesenkt werden. Der Brechungsindex wird durch Variation der Ausheiztemperatur nicht beeinflusst.

Die Forschungsgruppe um Huynh Thi Cam Tu hat durch thermisch unterstützte Hydrolyse bei verschiedenen Umwandlungstemperaturen für jeweils zwei Stunden an Atmosphäre von PHPS dichte  $\text{SiO}_x$  Filme herstellen können. Die Leckströme der Schichten variierten dabei von  $1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  bei 250°C über  $1 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  bei 350°C zu  $1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  bei 450°C bei einer Feldstärke von jeweils 1 MV/cm. Die Autoren haben des Weiteren die Leckstrommechanismen dielektrischer Schichten aus PHPS untersucht. Es konnte Poole-Frenkel-Leitung identifiziert werden, welche mit steigender Ausheiztemperatur der Schichten bei höheren angelegten Feldstärken eintritt [50].

Wan-Gyu Lee hat die unterschiedlichen Schichteigenschaften von kohlenstofffreiem, umgewandelten PHPS und kohlenstoffhaltigem umgewandelten Polydimethylsilazan (PDMS) mit der Summenformel  $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-NH})_n$  untersucht. Für die entstandenen kohlenstofffreien Schichten konnte eine verringerte Kapazität erreicht werden als für die kohlenstoffhaltigen Schichten. Der Leckstrom fiel allerdings mit  $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  bei 1 MV/cm bei den kohlenstoffhaltigen Schichten höher aus als bei den kohlenstofffreien Schichten mit  $4 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ . Die verbesserten elektrischen Eigenschaften wurden über die größere Anzahl an Siliziumoxid-Bindungen und der damit besseren Schichtstruktur begründet [51].

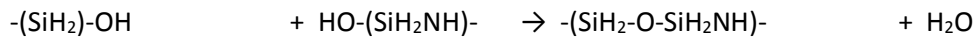


Folgendes Schema zeigt die postulierte schrittweise Schichtbildung durch den Silazanpräkursor PHPS ( $\text{SiH}_2\text{-NH}$ )<sub>n</sub>:

### 1. Hydrolyse:



### 2. Konsensation:



Im ersten Schritt der Schichtbildung werden die Si-N Bindungen des polymeren Silazanes hydrolysiert. Anschließend können die entstandenen OH-funktionalisierten Moleküle kondensieren. Durch gekoppelte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen können Silazansysteme zu  $\text{SiO}_x$  Filmen vernetzt werden.

Zwei Moleküle Wasser werden während der Reaktion aufgenommen, während ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Wasser abgegeben werden. Dielektrische Schichten, welche aus Silazanpräkursoren hergestellt werden, zeigen daher aufgrund geringeren Filmschrumpfens weniger mechanischen Stress als vergleichbare dielektrische Schichten aus Alkoholatpräkursoren (Sol-Gel-Route) [36].

Die vorliegende Arbeit fokussiert sich aus diesen Gründen auf die Untersuchung von Silazanen als Präkursormaterial für die lösungsbasierte Prozessierung dielektrischer Schichten.

## 2.3 Silazanchemie

Silazane sind potentielle Materialsysteme, welche als Basismaterialien für die  $\text{SiN}_x$  Keramiken sowie polymere Materialien genutzt werden können. In den letzten Jahren gab es daher verstärkte Forschungsbemühungen zu dieser Materialklasse [37]. Auf  $\text{SiN}_x$  basierende Materialien sind mechanisch belastbar und hitzeresistent, was sie zum Beispiel interessant als Funktionsmaterial für die Beschichtung von Turbinen macht. Die Reaktivität von Polysilazanen gegenüber Feuchtigkeit und polaren Oberflächen macht sie zu idealen Beschichtungsmaterialien. So benutzt beispielsweise die Deutsche Bahn ein Silazan zum Schutz vor Graffiti und zur Lackauffrischung auf Bahnwaggons [94].

Auch die Elektronikindustrie hat in den letzten Jahren begonnen,  $\text{SiN}_x$ -Systeme in ihre Prozesse einzubeziehen. In diesem Kapitel soll daher auf Grundlagen der Silazanchemie, sowie auf den aktuellen Forschungsstand zu Silazanen und deren Synthesen eingegangen werden.

### 2.3.1 Bindungen von Silizium innerhalb von Silazanen

In der vorliegenden Arbeit werden Siliziumverbindungen mit den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Chlor beschrieben. Silizium kann, wie von U. Wannagat beschrieben,  $\sigma$ -Bindungen knüpfen [52], weist allerdings eine sehr geringe Neigung zur Bildung von Mehrfachbindungen auf [53]. Allerdings kann Silizium über negative Hyperkonjugation Bindungen mit Mehrfachbindungsanteil ausbilden [54].

#### 1. $\sigma$ -Bindungen

Binäre Verbindungen von Silizium mit Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff sind gut bekannt. In diesen bildet Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff jeweils  $\sigma$  Bindungen zu dem tetravalenten Silizium aus.

## 2. Doppelbindungen

Silizium weist eine sehr geringe Neigung zur Mehrfachbindungsbildung auf [53]. Während zum Beispiel Kohlenstoffatome Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen ausbilden, präferieren Siliziumatome den  $sp^3$  Hybridisierungszustand und Einfachbindungen. Lange Zeit galten Siliziumdoppelbindungen gar als nichtexistent. Erst die Arbeitsgruppe um Guselnikov und Flowers konnte 1967 erstmals durch die Pyrolyse von 1,1-Dimethyl-1-Silacyclobutan ein Silen mit einer Si-C Doppelbindungen synthetisieren [55]. Seit diesem Durchbruch wurde viel Aufwand in die Aufklärung der Natur der Siliziumdoppelbindungen investiert.

Si-N Doppelbindungen weisen aufgrund des Elektronegativitätsunterschiedes zwischen Si (1,8) und N (3,0) ylidische Natur auf was sie sehr anfällig gegenüber Dimerisierungs- bzw. Oligomerisationsreaktionen macht. 1985/ 86 gelang es dennoch gleich zwei Gruppen unabhängig voneinander durch sterische Stabilisierung Iminosilane zu synthetisieren, welche bei Raumtemperatur kinetisch stabil sind [56] [57]. Die Reaktionsrouten sind im Folgenden beschrieben.

### 1. Syntheseroute (Wieberg et. al.):

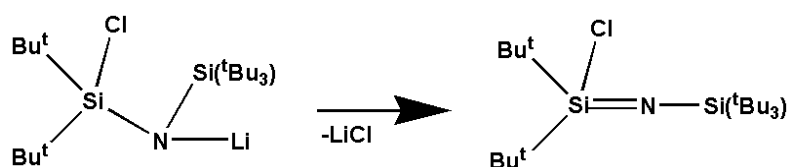


Abbildung 13. Synthese eines Silylenes nach Wieberg [56]

### 2. Syntheseroute (Klingebiel et. al.):

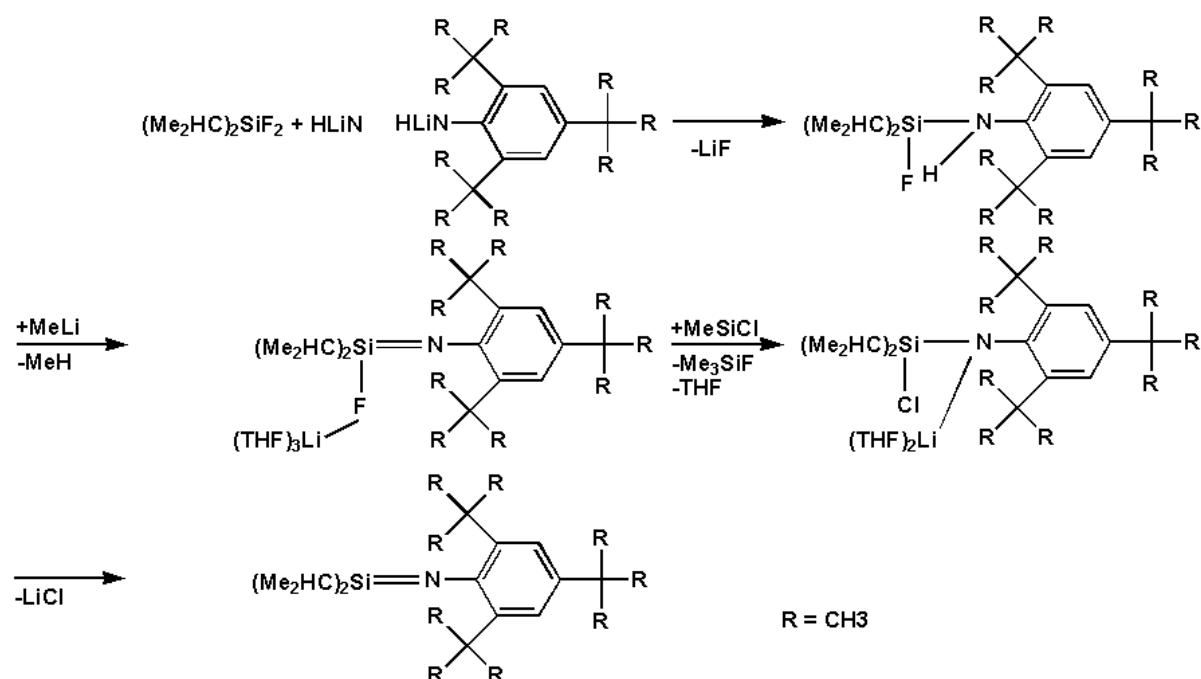


Abbildung 14. Synthese eines Silylenes nach Klingebiel [57].

### 3. Ausbildung von Doppelbindungsanteilen

Silizium kann durch negative Hyperkonjugation, also die Verschiebung von Elektronendichte vom freien Elektronenpaar des N in ein antibindendes  $\sigma^*$ -Orbital des Si Bindungen ausbilden welche Mehrfachbindungscharakter aufweisen. Der Effekt der negativen Hyperkonjugation ist Beispielhaft an einem Silylamin in Abb. 15 dargestellt.

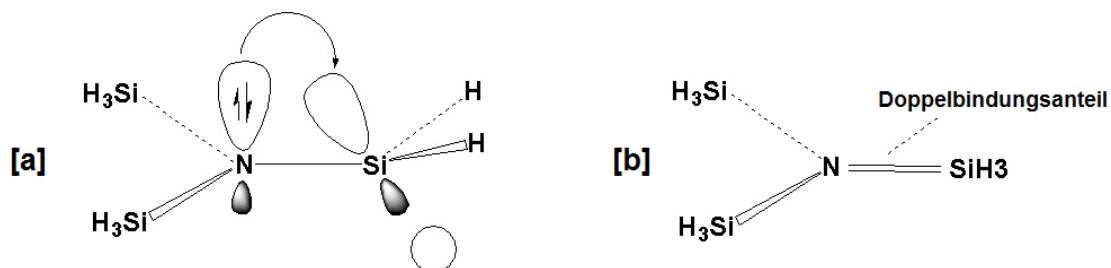


Abbildung 15. Negative Hyperkonjugation innerhalb eines [a] Silylaminos sowie [b] gebildete neue Bindung mit Doppelbindungsanteil.

Vergleicht man die Moleküle Trimethylamin und Trisilylamin miteinander, so kann man Unterschiede in ihrer räumlichen Ausrichtung feststellen. Während Trimethylamin eine tetraedrische Struktur formt (Abb. 16 [a]), bildet Trisilylamin eine Struktur bei der sich die (SiH<sub>3</sub>) Liganden planarisieren um das Stickstoffatom anordnen (Abb. 16 [b]).

In der Literatur wurde dieser Vergleich lange Zeit als Beispiel für ( $d \leftarrow p$ ) Bindungen, also Verschiebung von Elektronendichte des freien Elektronenpaares am N in das leere d-Orbital des Si herangezogen [52] [99]. Die Theorie war, dass die Orbitale des Stickstoffs in Trisilylamin durch ( $d \leftarrow p$ ) Bindungen zu einem  $sp^2$ -System hybridisieren können, was eine planarisierte Struktur ermöglicht, bei der sich die (SiH<sub>3</sub>) Liganden in 120° Abständen planar um das Stickstoffatom anordnen.

Neuere Theorien legen hingegen die Vermutung nahe, dass das leere Akzeptororbitale am Si eher ein antibindendes  $\sigma^*$ -Orbital sein muss, die Planarisierung eher durch negative Hyperkonjugation begünstigt wird und dass die d-Orbitale des Si lediglich eine untergeordnete Rolle spielen [54].

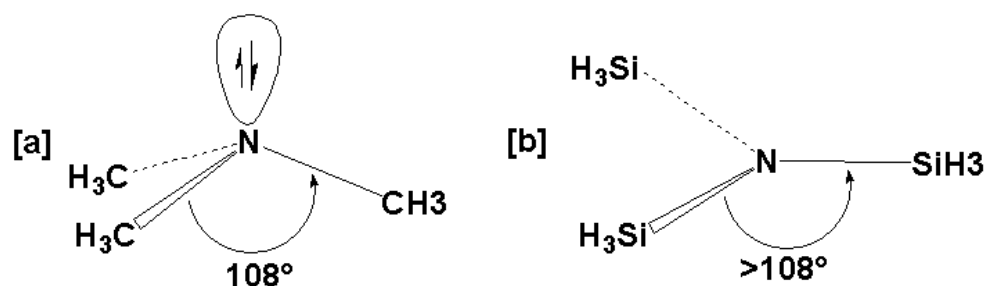


Abbildung 16. Stereochemie eines [a] Trimethylamins sowie eines [b] Trisilylamins.

Der Hauptgrund der Planarisierung wird im konkreten Fall jedoch, neben der stabilisierenden Verteilung der Elektronendichte via negativer Hyperkonjugation, vor allen Dingen in der elektrostatischen Abstoßung der Si(CH<sub>3</sub>) beziehungsweise der C(CH<sub>3</sub>) Substituenten gesehen. Aufgrund der relativ niedrigen Elektronegativität des Si (1,8) gegenüber der des C Atoms (2,6) ist die N-Si Bindung wesentlich polarer als die N-C Bindung. Dies hat eine stärkere Abstoßung der Si(CH<sub>3</sub>) gegenüber der C(CH<sub>3</sub>) Substituenten und damit eine Planarisierung des Moleküls zu Folge [54].

### 4. Donor-Akzeptor Bindung

Zusätzlich können Siliziumverbindungen aufgrund leerer Akzeptororbitale Donor-Akzeptor Bindungen ausbilden. Stickstoff zum Beispiel kann mittels freier Elektronenpaare als Elektronendonator in diese Orbitale wirken. Diese Art der Bindung kann zum Beispiel im Molekül F<sub>4</sub>Si(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, eine

Hyperkoordinierte Siliziumverbindung der KZ 6, gefunden werden. Das Molekül ist in Abb. 17 dargestellt.

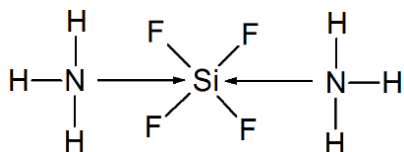


Abbildung 17. Donor-Akzeptor Bindungen in Siliziumverbindungen am Beispiel  $F_4Si(NH_3)_2$  nach [44].

## 2.3.2 Silazansynthese durch Ammonolyse von Chlorsilanen mit Ammoniak

Die Ammonolyse und von halogensubstituierten Silanen sind in Anbetracht der leicht zugänglichen Edukte und der Strukturvielfalt der Produkte die bedeutendsten Reaktionen zur Synthese von Silazanen [59]. Als Ausgangsstoffe werden dabei meist Chlorsilane, welche durch die Müller-Rochow-Synthese zugänglich sind, sowie Ammoniak verwendet.

Bei der Umsetzung von Chlorsilanen mit Ammoniak kommt es zu Ammonolysereaktionen. Je nach Substituenten und Reaktionsbedingungen können die Aminosilane, wie in diesem Kapitel beschrieben, weitere Reaktionen wie Kondensation und Polymerisation nach sich ziehen. Reaktionen von Chlorsilanen mit Ammoniak können daher zu sehr komplexen Reaktionsprodukten führen. In Abb. 18 ist die Reaktion eines Trichlorsilanes mit Ammoniak gezeigt.

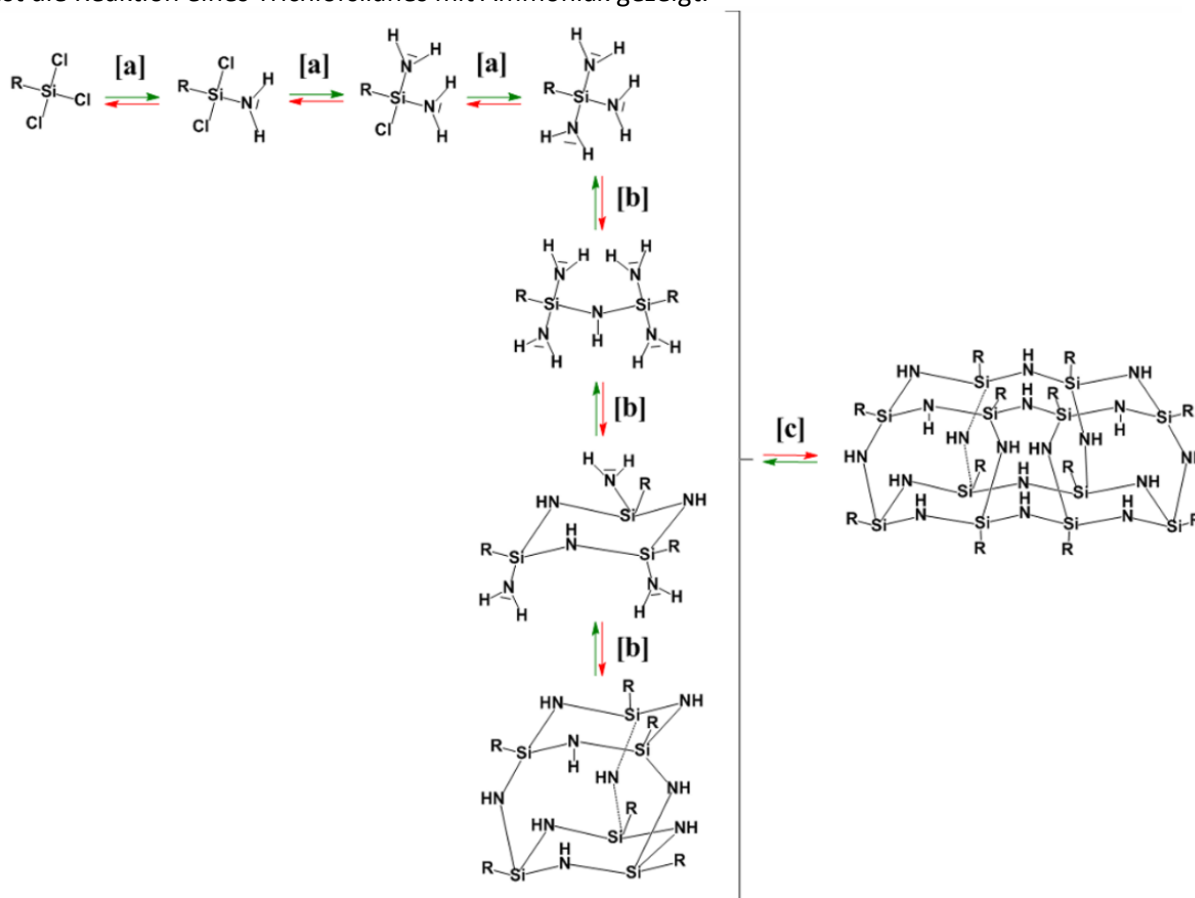


Abbildung 18. Bei der Umsetzung von Trichlorsilanen mit Ammoniak mögliche Reaktionen [a] Ammonolyse, [b] Kondensation, sowie [c] Polymerisation in Anlehnung an [59] und [81].

Ein Chloratom wird hier mit einer primären Aminogruppe am Siliziumatom substituiert. Mehrfachchlorierte Silane können mehrfach ammonolytisch umgesetzt werden. Nach erfolgter Ammonolyse können Kondensationsreaktionen eintreten, welche zu Dimeren führen können. Bei mehrfach ammonolytisch umgesetzten Chlorsilanen sind auch die weiteren Kondensationsreaktionen zu zyklischen Silazanen und dreidimensional vernetzten cyclischen Silazanen denkbar [b]. Kondensationen finden vor allem zwischen Chlorsilanen und Aminen  $\text{RNH}_2$  mit sterisch wenig anspruchsvollen organischen Substituenten statt und erfordern teilweise hohe Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten [60] [61] [62]. Neben den beschriebenen Reaktionen kann es zur Polykondensation der Reaktionsprodukte kommen, wie beispielhaft für die Polykondensation zu den sogenannten Silsesquiazanen in Abb. 18 [c] gezeigt.

Bindungen von Silizium zu Chlor oder zu Stickstoff sind hydrolyseempfindlich. Unter Reaktion mit Wasser können Hydrolyse- sowie Polykondensationsreaktionen stattfinden, was genutzt werden kann um dielektrische Filme zu erzeugen (Kapitel 2.4.1.). Bei der zielgerichteten Synthese von Silazanen müssen diese Konkurrenzreaktionen aber unterbunden werden.

### Ammonolyse von Monochlorsilanen

Durch Ammonolyse von Monochlorsilanen entstehen Silylmonoamine sowie Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Monomere Silazane sind allerdings meist nicht energetisch stabil und reagieren, wie in 8 [a] gezeigt, in Kondensationsreaktionen unter Abgabe von Ammoniak zu Disilazanen weiter [59]. Je nach Ligandensystem und Reaktionsbedingungen können Disilazane anschließend in einer weiteren Kondensationsreaktion weiter zu Trisilazanen [b] abreagieren.

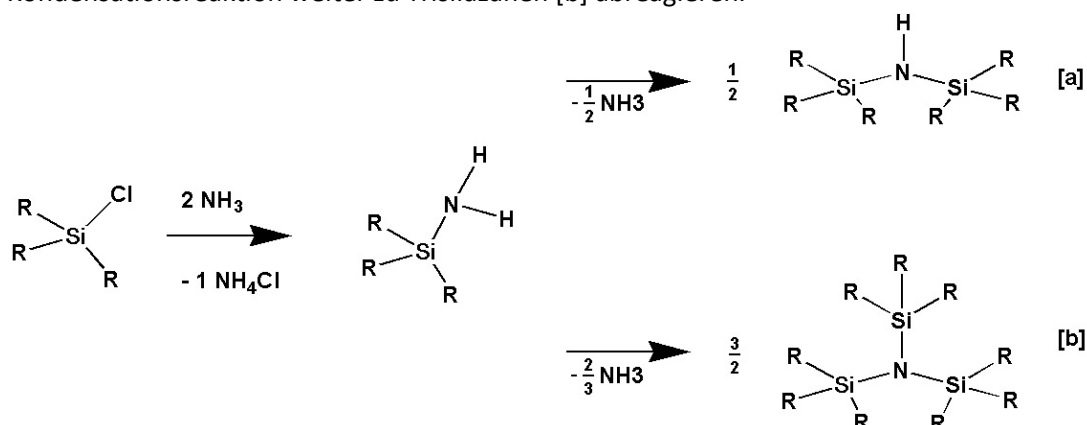
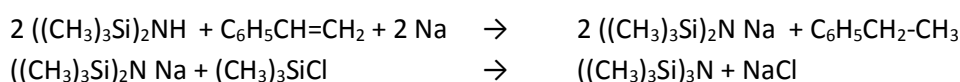


Abbildung 19. Ammonolyse- und Kondensreaktionen von Monochlorsilanen nach [59].

Die Kondensationsreaktionen der Silylamine und Disilylamine hängen dabei entscheidend vom sterischem Anspruch der am Siliziumatom vorhandenen Substituenten R ab. Durch große Substituenten kann die Kondensationsreaktion der Disilylamine unterdrückt werden.

So führt zum Beispiel die Ammonolyse von  $\text{ClSiH}_3$  und  $\text{ClSiMeH}_2$  bei geeigneten Reaktionsbedingungen zu den Trisilylaminen  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$  [63] und  $(\text{H}_2\text{MeSi})_3\text{N}$  [64]. Bei steigendem sterischen Anspruch aber ist dies nicht mehr möglich. Trisilylamine mit sterisch anspruchsvollen Liganden sind allerdings über den Umweg der Metallierung mit Lithium beziehungsweise Natrium synthetisiert worden [65] [66] [67] [68] [69].

### Tris-Trisilylaminherstellung nach [68]:



### Ammonolyse von Dichlorsilanen

Die ersten Forschungsarbeiten zur Umsetzung von Dichlorsilanen mit Ammoniak wurden 1948 von Brewer und Haber durchgeführt [70]. Nach Umsetzung von Dichlordimethylsilan mit Ammoniak entstanden zunächst Silyldiamine und Ammoniumchlorid. Die Silyldiamine waren allerdings energetisch instabil [59]. Sie konnten daher in Kondensationsreaktionen unter Abgabe von Ammoniak zu linearen Ketten abreagieren und durch Kopf-Schwanz Reaktionen dieser Ketten zu cyclischen Silazanen (Abb. 20 [a] und [b]) sowie zu polymerem Material erhöhter Kettenlänge [c] weiterreagieren. Brewer und Haber stellten fest, dass das Produktverhältnis der drei Syntheseprodukte über die Reaktionstemperatur variiert werden konnte. 4-gliedrige Ringe entstehen durch Ammonolyse von Dichlorsilanen nicht. Diese können bei Bedarf über alternative Syntheserouten hergestellt werden.

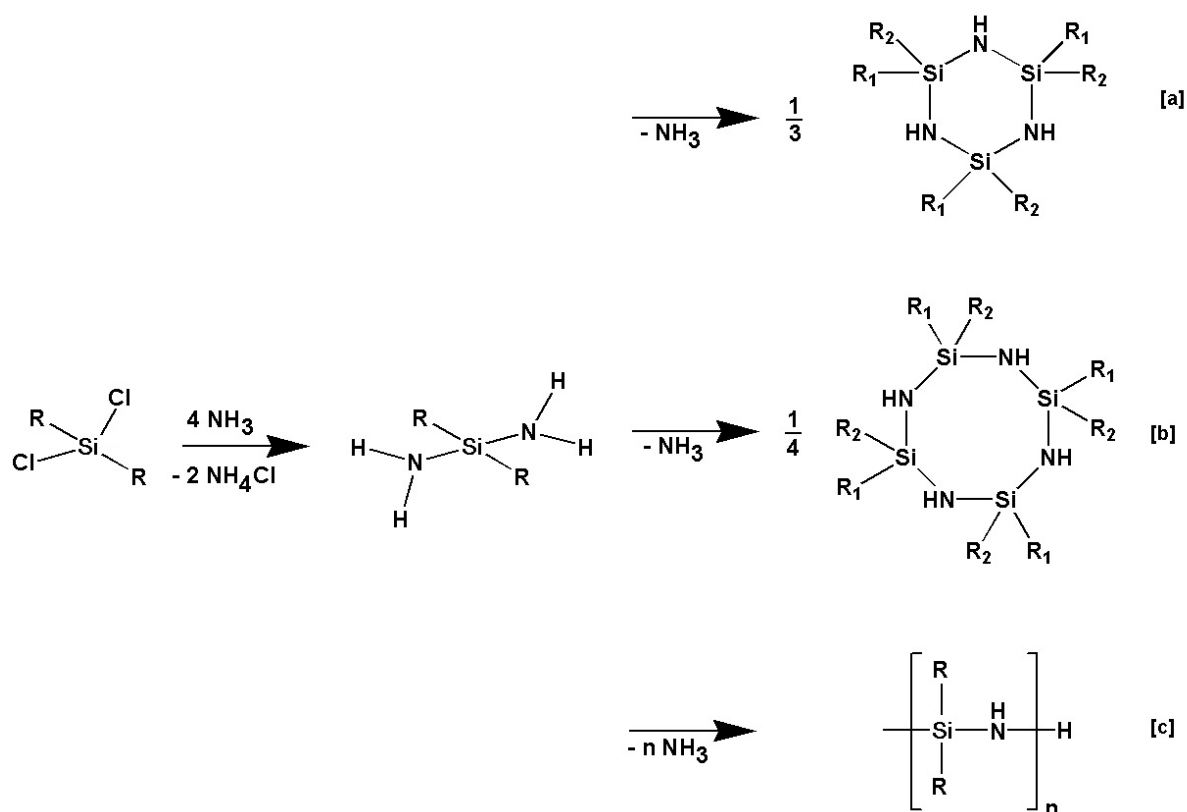


Abbildung 20. Ammonolyse- und Kondensreaktionen von Dichlorsilanen nach [66].

In weiteren Arbeiten wurden die Ammonolysereaktionen von Dichlorsilanen mit variierenden Ligandensystemen untersucht (Abb. 21). Durch die Variation der Liganden des Dichlorsilanes konnten Cyclotrisilazane [71] [72] und Cyclotetrasilazane [73] [74] mit den Substituenten des Eduktes synthetisiert werden (Abb. 21 [a] und [b]).

Durch Mischung von Dichlorsilanen mit unterschiedlichen Substituenten ließen sich auch Mischcyclotrisilazane synthetisieren (Abb. 21 [c]) [75].

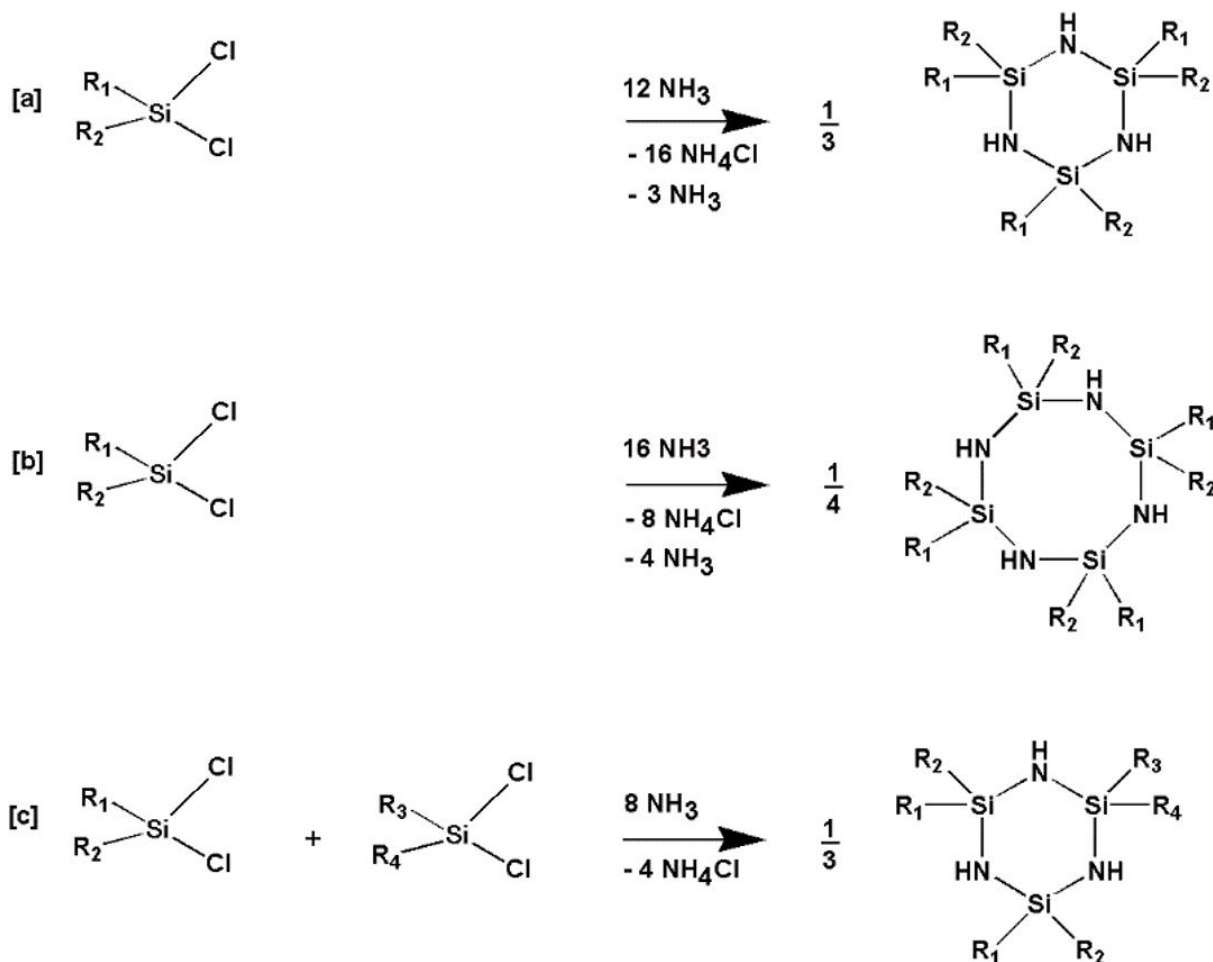


Abbildung 21. Resultierende [a] Cyclotrisilazane und [b] Cyclotetrasilazane aus Ammonolysereaktionen mit Dichlorsilanen mit zwei verschiedenen, sowie [c] ein resultierendes Cyclotrisilazan aus Ammonolysereaktionen mit Dichlorsilangemischen mit gesamt vier verschiedenen Substituenten  $\text{R}_1 - \text{R}_4$ .

### Ammonolyse von Trichlorsilanen

Durch Ammonolyse von Trichlorsilanen entstehen zunächst Silyltriamine der Strukturformel  $\text{RSi}(\text{NH}_2)_3$  und Ammoniumchlorid. Die Silyltriamine sind äußerst instabil und reagieren in Kondensationsreaktionen unter Abgabe von Ammoniak weiter [59]. Es entstehen teilkondensierte Silylamine, dreidimensionale Silsesquiazane und verzweigte Polymere, wie in Abb. 21 [a], [b] und [c] zu sehen ist.

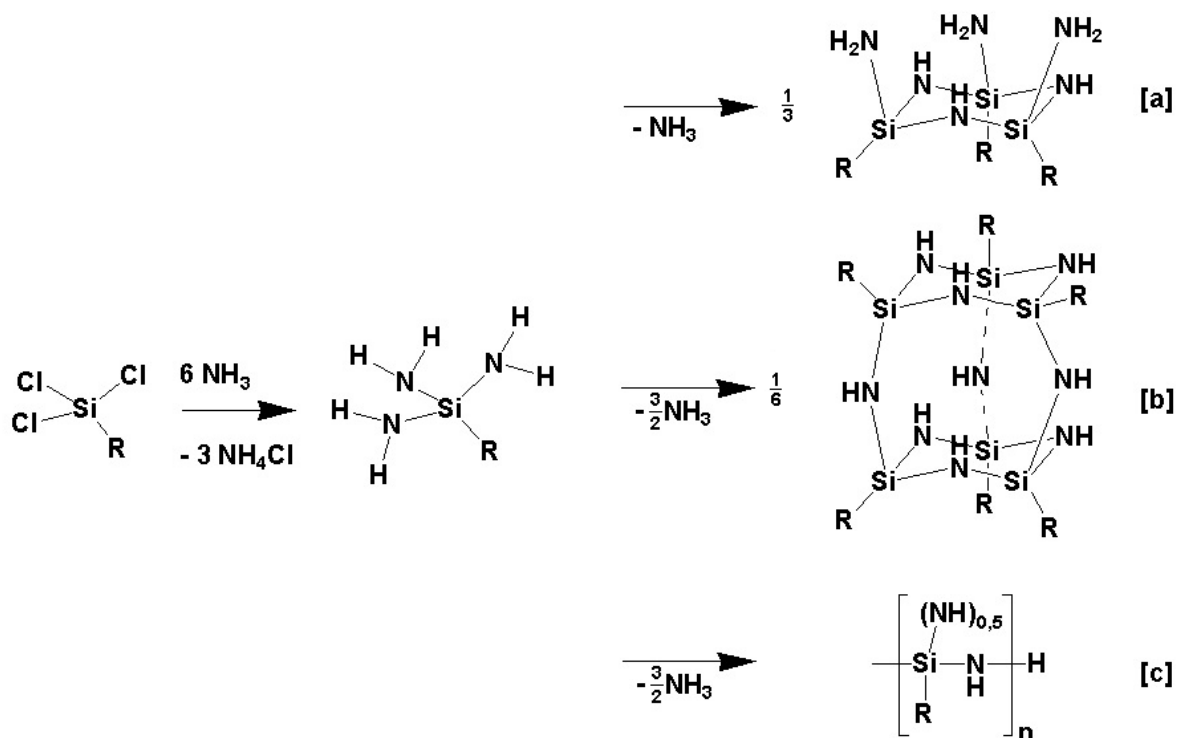


Abbildung 22. Ammonolyse- und Kondensreaktionen von Trichlorsilanen in Anlehnung an [59] und [81].

Erste Arbeiten zur Umsetzung von Trichlorsilanen mit Ammoniak erschienen bereits 1905 durch Ruff und Albert, welche ein Polysilazan der Formel  $(\text{HSiN})_n$  durch Ammonolyse von  $\text{HSiCl}_3$  synthetisierten [76]. Später kann durch Stock und Zeidler intermediär in der Polysilazanmischung auftretendes Polysilsesquiazan mit der Summenformel  $(\text{HSi}(\text{NH})_{1.5})$  nachgewiesen werden [66]. Polysilsesquiazane mit organischen Resten, nämlich Me-Gruppen, konnten erstmals durch Ammonolyse von Trichlorsilanen durch Adrianov dargestellt werden [78].

Neben hochmolekularen Molekülen ist es aber auch möglich, niedermolekulare Strukturen zu synthetisieren. Die Hexamethylsilsesquiazane (HMSQ) mit der Summenformel  $\text{R}_6\text{Si}_6(\text{NH})_9$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$ ), dargestellt in Abb. 23, konnten röntgenstrukturanalytisch erstmals durch die Gruppe um Roesky et al. charakterisiert werden [75]. Die Molekularstruktur dieser Silsesquiazane besteht aus zwei Cyclotrisilazanringen, welche über drei verbrückende NH-Gruppen vernetzt sind. Weiter beschreibt die Gruppe, dass sich das bei der Ammonolyse von Chlorsilanen entstehende  $\text{NH}_4\text{Cl}$  negativ auf das Kristallwachstum auswirken kann. Um die Entstehung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu vermeiden, wurde stöchiometrisch zur Reaktion Natrium vorgelegt, um weniger kritisches Natriumchlorid entstehen zu lassen.



Abbildung 23. Silsesquiazane mit der Summenformel  $\text{R}_6\text{Si}_6(\text{NH})_9$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$ ) nach [79].



Ein Silazankäfig mit ähnlicher Struktur, dargestellt in Abb. 24, konnte durch Aminolyse und anschließende Ammonolyse von Methyltris(n-propylamino)silan hergestellt werden. Die Molekülstruktur dieses Silsesquiazans enthielt vier sechs- und drei zehngliedrige Ringe mit alternierenden Silizium- und Stickstoffatomen. Um diese Molekülgeometrie zu ermöglichen, besitzt es neben N-H Verknüpfungen innerhalb des Moleküles auch ein mit drei Siliziumatomen verknüpft Stickstoffatom, welches Bestandteil dreier Cyclotrisilazanringe ist [80].

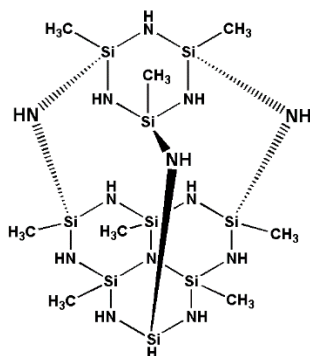


Abbildung 24. Ammonolyseprodukt aus Methyltris(n-propylamino)silan nach [80].

Die Gruppe um Ackerhans et. al hat die Ammonolyse von Trichlorsilanen mit weiteren Substituenten untersucht. Sie konnten feststellen, dass bei variierenden Substituenten zwar die Ammonolysereaktionen vollständig ablaufen, die folgenden Kondensationsreaktionen aber gehemmt sein können. Der Kondensationsgrad der entstehenden Silazane war stark vom räumlichen Anspruch des Substituenten abhängig. Während kleinere Liganden zur Bildung von Silsesquiazanen führten, resultierten größere Liganden zu niedermolekulareren, weniger kondensierten Reaktionsprodukten [81]. Die nachgewiesenen Ammonolyseprodukte sind in Abb. 25 dargestellt.

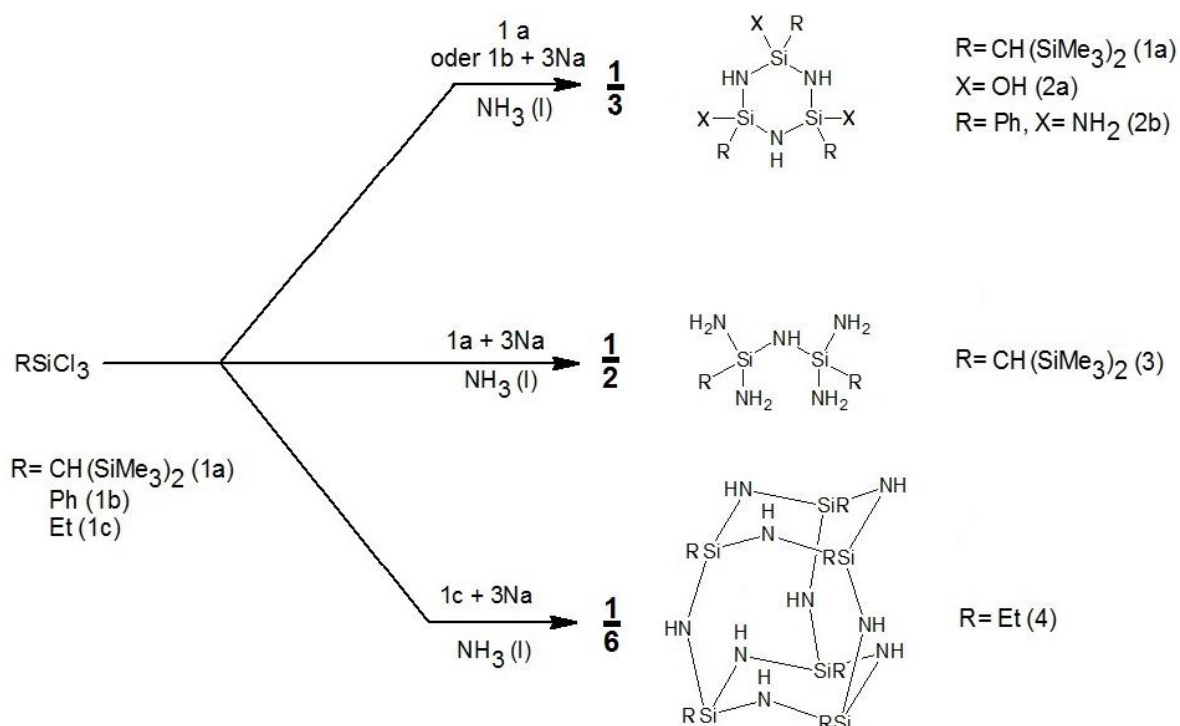


Abbildung 25. Ammonolyseprodukte verschiedener Trichlorsilane nach [81].

### Ammonolyse von Tetrachlorsilan

Durch Ammonolyse von Tetrachlorsilanen entsteht Polysilazan [82]. Wie in Abb. 26 dargestellt ist dieses das Kondensationsprodukt des bisher unbekannten  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$  [59]. Das entstehende Polysilazan ist nur schwer vom ebenfalls anfallenden  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abtrennbar, was die Einsetzbarkeit eines solchen Produktgemisches in Frage stellt.

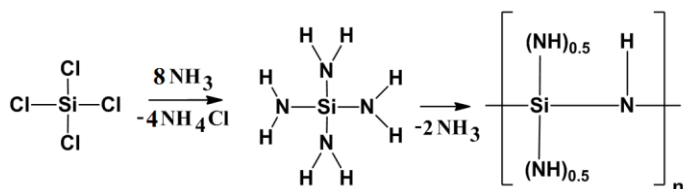


Abbildung 26. Ammonolyse- und Kondensreaktionen von Tetrachlorsilanen nach [59].

### Ammonolyse von Chlorsilanmischsystemen

Es gab auch Untersuchungen zu der Umsetzung von Chlorsilangemischen mit unterschiedlichem Chlorgehalt. Die Gruppe um Adrianov hat zum Beispiel Mischungen aus Dichlorisobutylmethylsilan und Trichlorisobutylsilan zur Reaktion gebracht [83]. Das Reaktionsschema kann aus Abb. 27 entnommen werden. Neben Cyclotrisilazanen und Cyclotetrasilazanen entstanden bitykliche neuartige Materialien.

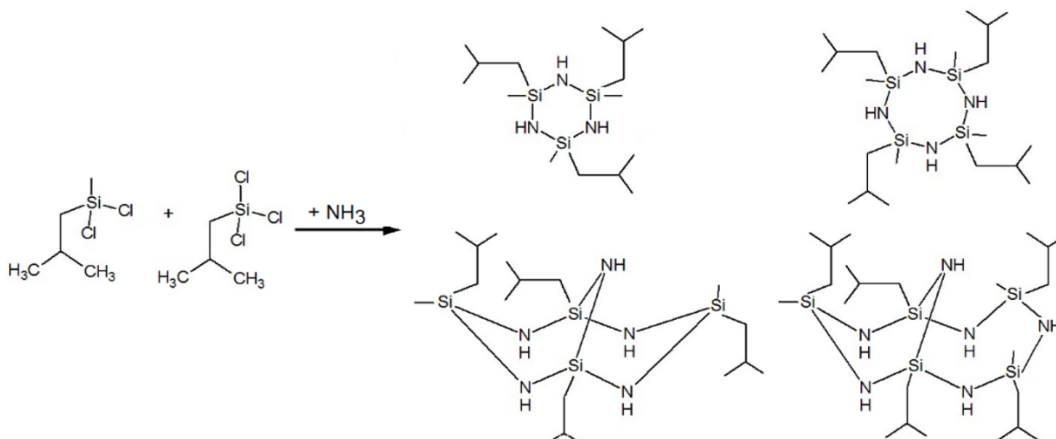


Abbildung 27. Ammonolyseprodukte aus Dichlorisobutylmethylsilan und Trichlorisobutylmethylsilan.

Bei der Umsetzung von Chlorsilanen mit Ammoniak kann es vorkommen, dass zwar die Ammonolysereaktionen vollständig ablaufen, die folgenden Kondensationsreaktionen aber gehemmt sein können. Auch bei Mischungen von Dichlorsilanen und Trichlorsilanen konnte dies festgestellt werden. So entstanden bei der Umsetzung von Mischungen aus Dichlorisobutylmethylsilan und Trichlornonylsilan lediglich Reaktionsprodukte aus Dichlorisobutylmethylsilan sowie nicht vollständig kondensierte Cyclotetrasilazane [84].

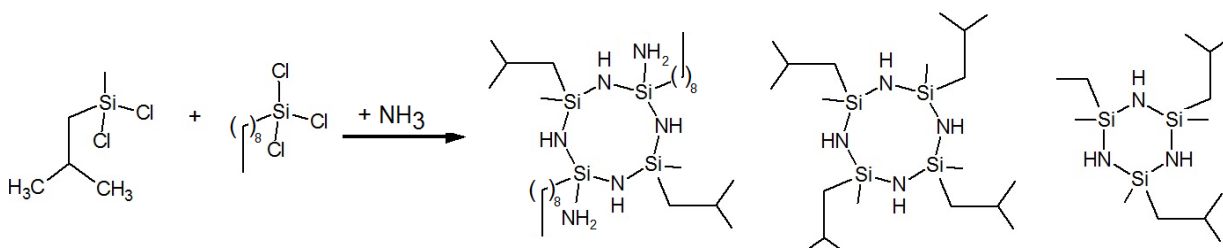


Abbildung 28. Ammonolyseprodukte aus Dichlorisobutylmethylsilan und Trichlornonylsilan.

### Dehydrokopplungsreaktionen

Um die Entstehung von Ammoniumsalzen zu vermeiden, können alternativ zur Ammonolyse katalysierte Dehydrokopplungsreaktionen zwischen Hydridosilanen und Ammoniak beziehungsweise primären Aminen genutzt werden. Hierbei entsteht lediglich Wasserstoff als Nebenprodukt, welches sich leicht abtrennen lässt.

Dehydrokopplungsreaktionen zwischen Si–H und N–H-Gruppierungen benötigen entsprechende Reaktionsbedingungen wie erhöhte Umsetzungstemperaturen oder die Zugabe eines Katalysators. Katalysatoren für diese Reaktionen können zum einen starken Basen sein [85]. Zum anderen bieten sich Übergangsmetalle [86] oder Übergangsmetallkomplexe [87] an.

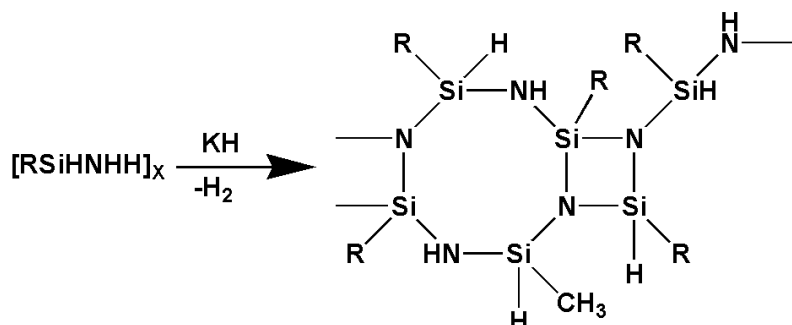


Abbildung 29 Katalysierte Dehydrokopplungsreaktion

Von Blum und Laine wurde der in Abb. 29 illustrierte Mechanismus für durch Übergangsmetallkomplexe katalysierte Dehydrokopplungsreaktionen zwischen Hydridosilanen und Ammoniak bzw. Aminen vorgeschlagen [88].

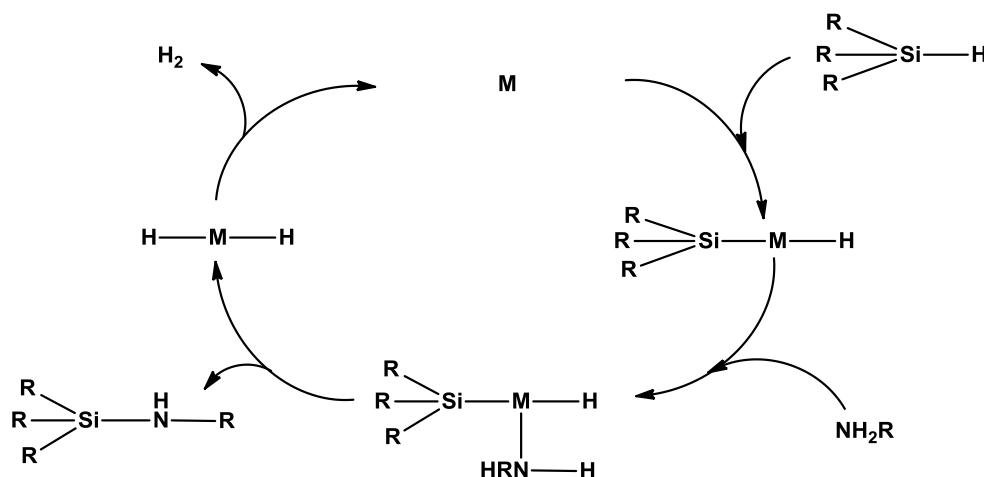


Abbildung 30. Katalysatorunterstützte Dehydrokopplungsreaktion zur Silazansynthese nach [88].

Ein Beispiel für eine unkatalysierte Dehydrokopplung ist die Folgereaktion der Ammonolyse von Dichlorsilan. Die entstehenden linearen und cyclischen Syntheseprodukte dieser Reaktion sind nicht stabil. In Folge kondensieren die Produkte unter Wasserstoffeliminierung miteinander, wie dargestellt in Abb. 30, zu einem verzweigten Perhydropolysilazan [89]. Systeme dieser Art wurden unter anderem von Seyferth et. al untersucht [90].

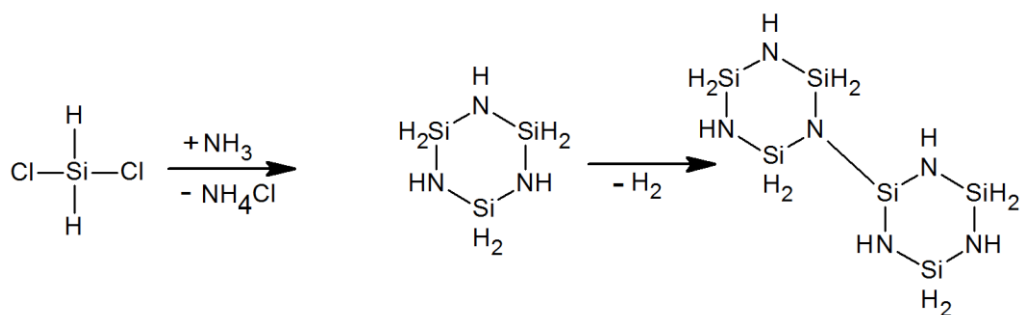


Abbildung 31. Ammonolysereaktion und anschließende Dehydrokopplungsreaktion von Dichlorsilan.

### Reaktionen mit Hilfsbasen

Um eine Verunreinigung der Silazane durch Ammoniumchlorid zu verhindern kann des Weiteren die Synthese und Aufreinigung einer Hilfsbase sinnvoll sein (Abb. 32). Diese können dann in einem zweiten Schritt Kondensationsreaktionen eingehen um gewünschte Silazanspezies zu synthetisieren. Hilfsbasen müssen sterisch anspruchsvolle Substituenten tragen um stabil gegen Kondensationsreaktionen zu sein.

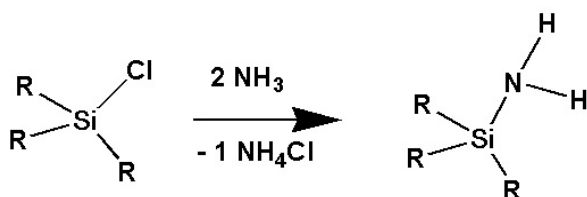


Abbildung 32. Synthese einer Hilfsbase nach [59].

Exemplarisch für Reaktionen mit Hilfsbasen sei in Abb. 33 eine durch A. A. Zhdanov et. al durchgeführte Reaktion eines Diaminosilanes mit einem Dichlorsilan gezeigt. Die Synthese wurde in Anwesenheit von  $\text{Et}_3\text{N}$  durchgeführt, um entstehendes  $\text{HCl}$  zu neutralisieren [91].

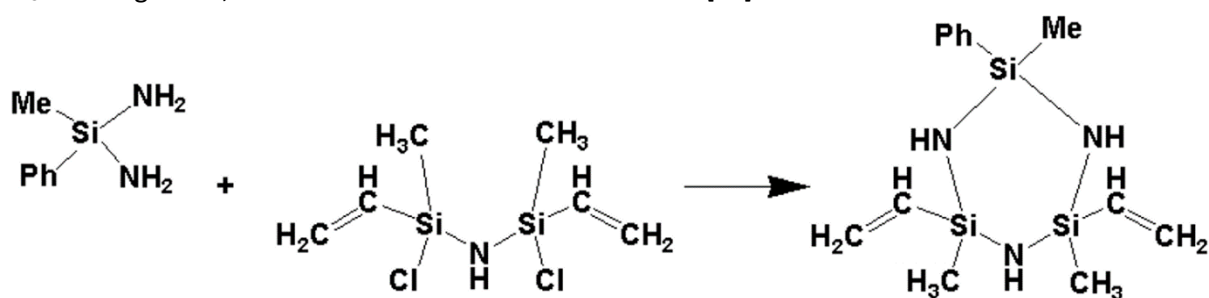


Abbildung 33. Bildung eines Reaktionsproduktes aus einem Diaminosilan mit einem Dichlorsilazan.

In weiteren erfolgreichen Reaktionen konnten zyklische Reaktionsprodukte mit variierenden Substituenten hergestellt werden. Ein beispielhaftes Reaktionsschema zu diesen Reaktionen ist in Abb. 34 aufgeführt. Auch diese Reaktion wurde in Anwesenheit von  $\text{Et}_3\text{N}$  durchgeführt [91].

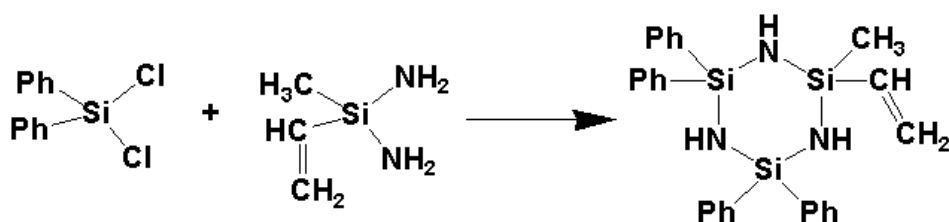


Abbildung 34. Bildung eines zyklischen Reaktionsproduktes aus einem Diaminosilan mit einem Dichlorsilazan.

### 3 Präparativ-experimenteller Teil

In der vorliegenden Arbeit werden Silazanpräkursormischungen unter Inertatmosphäre synthetisiert und chemisch analysiert. Die Silazanpräkursormischungen werden anschließend in einem Lösungsmittel gelöst, über Spin-Coating auf geeigneten Substraten abgeschieden, zu Schichten umgewandelt und diese Schichten anschließend auf ihre chemische Zusammensetzung, elektrisch und morphologisch charakterisiert.

In diesem Kapitel sind die praktisch durchgeführten Arbeiten und die jeweils genutzten Parameter für die Synthesen und Analysemethoden beschrieben. In Kapitel 3.1. ist eine Übersicht über die durchgeführten synthetischen Arbeiten und die dazugehörige chemische Analytik gegeben. Die Herstellung der dielektrischen Schichten und die dazugehörige chemische und physikalische Schichtanalytik ist Thema des Kapitels 3.2. Die abschließende elektrische Analytik der Schichten in MIS- und TFT-Strukturen ist in Kapitel 3.3. erörtert.

#### 3.1 Synthetische Arbeiten und chemische Analytik

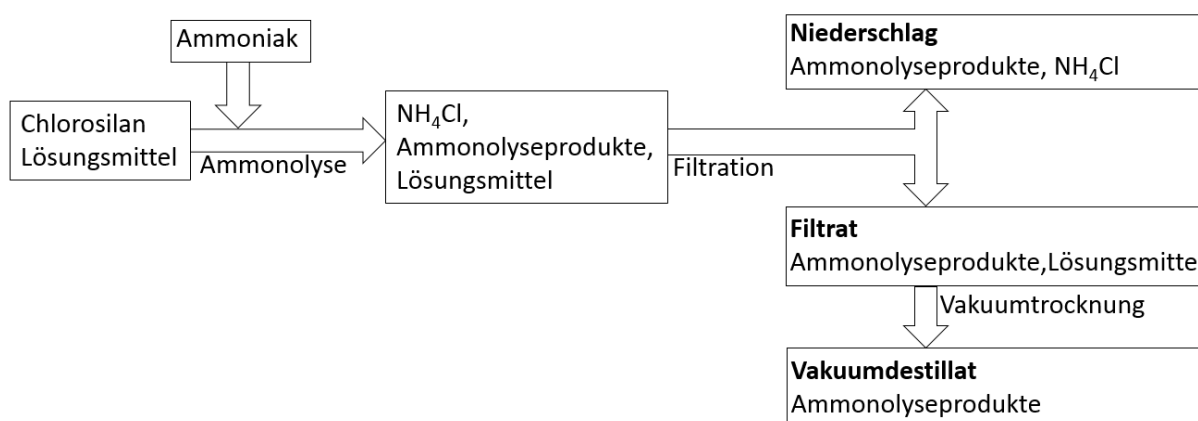
##### Synthese und Aufreinigung der Silazanpräkursoren unter Inertgasbedingungen

Alle in dieser Arbeit verwendeten Silazanpräkursormischungen werden durch Ammonolyse von Chlorsilanen hergestellt. Die verwendeten Chlorsilane können untenstehender Tabelle 3 entnommen werden. Die jeweiligen Substanzen werden genutzt wie geliefert.

Chlorsilan	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Dichlordimethylsilan	$\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$	Sigma Aldrich	$\geq 99,5 \%$
Trichlormethylsilan	$\text{SiCl}_3\text{CH}_3$	Sigma Aldrich	99,0 %
Tetrachlorsilan	$\text{SiCl}_4$	Sigma Aldrich	99,0 %
Trichlorsilan	$\text{SiCl}_3\text{H}$	Sigma Aldrich	99,0 %
Trichlorphenylsilan	$\text{SiCl}_3\text{Ph}$	Sigma Aldrich	$\geq 97,0 \%$
Trichlortertiärbutylsilan	$\text{SiCl}_3\text{C}_4\text{H}_9$	Sigma Aldrich	96,0 %

Tabelle 3. Genutzte Chlorsilane.

Hierzu werden 25 g Chlorsilan in 250 mL eines aprotischen Lösungsmittels gelöst und in einem Dreihalskolben mitsamt einem Rührfisch vorgelegt. Wenn nicht anders angegeben, wird Hexan (n-Hexan, anhydrous 95%, Sigma Aldrich) als Lösungsmittel verwendet. Die Vorlage des Chlorsilanes wird in einer Glovebox durchgeführt, um einen Kontakt mit Luft zu vermeiden. Der so vorbereitete Dreihalskolben wird anschließend mit einem Schlenksystem, einer  $\text{NH}_3$ -Zuleitung (Linde, 99.995 %) und einem Gasablassventil in Verbindung gebracht. Über ein Temperierbad wird eine Temperatur von  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  oder  $0\text{ }^\circ\text{C}$  für die Ammonolyse eingestellt. Die Ammonolyse kann dann durch langsame kontrollierte Zugabe von  $\text{NH}_3$  mit einem Volumenstrom von ca. 100 mL/ min durchgeführt werden. Die Reaktion der Chlorsilane mit dem eingeleiteten Ammoniak findet für 4 Stunden im Gasraum über der Chlorsilanmischung unter gut sichtbarem Ausfall von Ammoniumchlorid statt. Für den Rührfisch werden Rotationsgeschwindigkeiten von 500 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Das entstandene Produktgemisch wird anschließend aufgetrennt, um das Mischsilazan zu isolieren. Hierzu werden die entstehenden Ammonolyseprodukte mitsamt dem als Koppelprodukt anfallenden  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sowie dem Lösungsmittel über eine Glasfilterfritte mit der Porengröße von  $16\text{ }\mu\text{m}$  gegeben. Ammoniumchlorid und hochmolekulare Ammonolyseprodukte gehen in den verwendeten Lösungsmitteln nicht in Lösung und können daher die Filterfritte nicht passieren. Niedermolekulare Ammonolyseprodukte sowie lösliche höhermolekulare Ammonolyseprodukte verbleiben im Filtrat. Der erhaltene Filterkuchen wird dreimal mit dem für die Synthese verwendeten Lösungsmittel aufgeschlämmt und gewaschen, um die Produktausbeute zu erhöhen. Durch Anlegen eines leichten Unterdrucks von etwa 200 mbar über das Schlenksystem wird das Lösungsmittel entfernt und die Produktfraktion getrocknet. Das auf diese Weise aufgereinigte Produkt wird anschließend analysiert und für lösungsbasierte Beschichtungen verwendet. Die Synthese und die Aufreinigung der Silazanpräkursoren sind in Abb. 35 dargestellt. Die jeweiligen Ausbeuten an Niederschlag und Vakuumdestillat können Tabelle 4 Entnommen werden.



**Abbildung 35.** Prozessschema zur Synthese und Aufreinigung der Silazane unter Inertgasbedingungen.

Chlorsilan	Synthesetemperatur	Lösungsmittel	Ausbeute Niederschlag	Ausbeute Vakuumdestillat
$\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$	0°C	Hexan	80%	20%
$\text{SiCl}_{2,25}(\text{CH}_3)_{1,75}$	0°C	Hexan	80%	20%
$\text{SiCl}_{2,5}(\text{CH}_3)_{1,5}$	0°C	Hexan	85%	15%
$\text{SiCl}_{2,75}(\text{CH}_3)_{1,25}$	0°C	Hexan	85%	15%
$\text{SiCl}_3\text{CH}_3$	0°C	Hexan	85%	15%
$\text{SiCl}_3\text{CH}_3$	-60°C	Hexan	80%	20%
$\text{SiCl}_4$	0°C	Hexan	100%	0%
$\text{SiCl}_3\text{H}$	0°C	Hexan	100%	0%
$\text{SiCl}_3\text{H}$	-60°C	Hexan	100%	0%
$\text{SiCl}_3\text{H}$	0°C	Xylol	100%	0%
$\text{SiCl}_3\text{H}$	-60°C	Xylol	95% - 99%	1% - 5%
$\text{SiCl}_3\text{Ph}$	0°C	Hexan	90% - 95%	5% - 10%
$\text{SiCl}_3\text{Ph}$	-60°C	Hexan	90% - 95%	5% - 10%
$\text{SiCl}_3^t\text{Bu}$	0°C	Hexan	80%	20%
$\text{SiCl}_3^t\text{Bu}$	-60°C	Hexan	80%	20%

**Tabelle 4. Ausbeuten an Niederschlag und Vakuumdestillat der durchgeführten Ammonolysereaktionen.**

### Elementaranalytik

Für die quantitative Gehaltsbestimmung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff sowie Stickstoff in den Silazanpräkursormischungen werden CHNS Verbrennungsanalysen durchgeführt. Zur Feststellung des Chlorgehaltes wird die Wickbold Verbrennungsanalytik genutzt.

### ATR-Infrarotspektroskopie

Es wird ein Thermo Scientific Infrarotspektrometer der Firma Nexus genutzt. Dieses Spektrometer ist mit einem SPECAC Golden Gate Single Reflection Diamond ATR System gekoppelt. Der Messbereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  –  $650\text{ cm}^{-1}$  wird mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  vermessen.

Alternativ wird auch ein ATR-FT-IR-Spektrometer des Modells „Alpha-P“ der Firma Bruker verwendet. Der Messbereich beträgt bei diesem Gerät  $4000\text{ cm}^{-1}$  –  $400\text{ cm}^{-1}$ . Die Proben werden in einer Glovebox in Substanz vermessen.

### Kernspinresonanzspektroskopie

In dieser Arbeit wird standardmäßig  $^{29}\text{Si}$  Kernspinresonanzspektroskopie, (engl. nuclear magnetic resonance spectroscopy), durchgeführt. Die NMR Analysen werden bei 303 K im inversed Gated Modus mit der Pulssequenz zgig 30 durchgeführt. Als Messgerät wird ein Bruker, NMR Avance 500 Spektrometer mit der Messsoftware Bruker Topspin 217 verwendet. Als Lösungsmittel dient deuteriertes Benzol. Die dargestellten Ergebnisse entsprechen dem Ergebnis der Fourier Transformation aus 2048 Pulssequenzen.

### Massenspektrometrie

Es wird ein Agilent MSD 5973 Massenspektrometer verwendet. Dieses nutzt die EI-Ionisierungsmethode. Um Verunreinigungen wie Lösemittelreste von der zu untersuchenden Substanz zu trennen, wird dem Massenspektrometer ein Agilent GC 6890 Gaschromatograph

vorgeschaltet. In diesen werden die Analyten bei 180°C und einem Volumenstrom von 50:1 bei 93 kPa Helium aufgegeben injiziert. Der Gaschromatograph nutzt eine 30 m · 0,2 mm Ultra1, Film 0,33 µm Trennsäule. Während des Chromatograms wird eine Temperierampe gefahren. Diese beinhaltet in den ersten 5 Minuten auf 40°C und im weiteren Verlauf bis 250°C, in einer Geschwindigkeit von 10°C/min, aufzuheizen.

Des Weiteren wird ein MS Ion Trap Bruker Daltonics Esquire 4000 Massenspektrometer mit Direktinjektion verwendet welches APCI als Ionisierungsmethode nutzt.

### **Thermogravimetrische Analytik**

Die thermogravimetrische Analytik wird mittels eines Netzsch STA 409 C/ CD Analysegerätes durchgeführt. Hierzu wird die Probe zunächst in einem temperaturstabilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tiegel eingewogen. Anschließend wird das Material in einem Ofen kontrolliert von 25°C auf 1000°C mit einer Temperierampe von 5°C/min erhitzt. Die Messungen im Ofen werden mit einem Frischluftstrom von 100 ml/min durchgeführt.

### **Kristallstrukturanalyse**

Die Auswahl geeigneter Einkristalle per Lichtmikroskop mit polarisiertem Licht, ihre Präparation in inertem Öl sowie die Sammlung der Röntgenstrukturdaten erfolgte in der zentralen Serviceabteilung für Kristallstrukturanalyse am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durch Dr. K. Harms. Die Messungen der Einkristall-Röntgendiffraktogramme wurden mittels eines "Bruker D8 Quest diffractometer" realisiert. Als Strahlungsquelle diente eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 71.073 pm).

## **3.2 Herstellung der dielektrischen Schichten und physikalische Schichtanalytik**

### **Herstellung der Formulierungen**

Zur Herstellung der Silazanpräkursorformulierungen werden jeweils 0,025 g eines Silazansyntheseproduktes in 1 ml Di-n-Butylether (99,3 %, Sigma Aldrich) in der Glovebox gelöst.

### **Herstellung der dielektrischen Schichten**

Zunächst werden Siliziumsubstrate (Hersteller: SiMAT, Größe: gebrochen zu 2,5cm · 2,5cm, Orientierung: <100>, Dotierung: p<sup>+</sup> Bor) in einem Lösemittelbad aus Aceton und Isopropanol via Ultraschall gereinigt. Nach der Reinigung werden die Siliziumsubstrate mittels UVO behandelt, um organisches Restmaterial an der Oberfläche zu entfernen. Zur Bestrahlung wird eine Kammer eingesetzt, welche mit einer Quecksilberniederdrucklampe mit Banden mit Maxima bei 254 nm und 184 nm ausgestattet ist. Die Bestrahlungszeit in der Kammer beträgt 10 Minuten, gefolgt von einer 1-minütigen Absaugzeit, um entstandenes Ozon zu entfernen. Der Präkursor wird anschließend durch Spincoating bei 1000 rpm für 30 Sekunden auf das Substrat aufgebracht. Die Auftragung erfolgt über eine Spritze mit Spritzenfilter (Porengröße: 0,2 µm). Darauf folgend werden die noch feuchten Schichten 10 Minuten lang UVO behandelt und anschließend thermisch in die dielektrische Funktionsschicht umgewandelt. Hierzu wird das Material 10 Minuten lang bei 120°C vorgetempert und anschließend, wenn nicht anders beschrieben, bei 350°C eine Stunde lang ausgetempert. Der Prozess ist schematisch in Abb. 36 dargestellt.



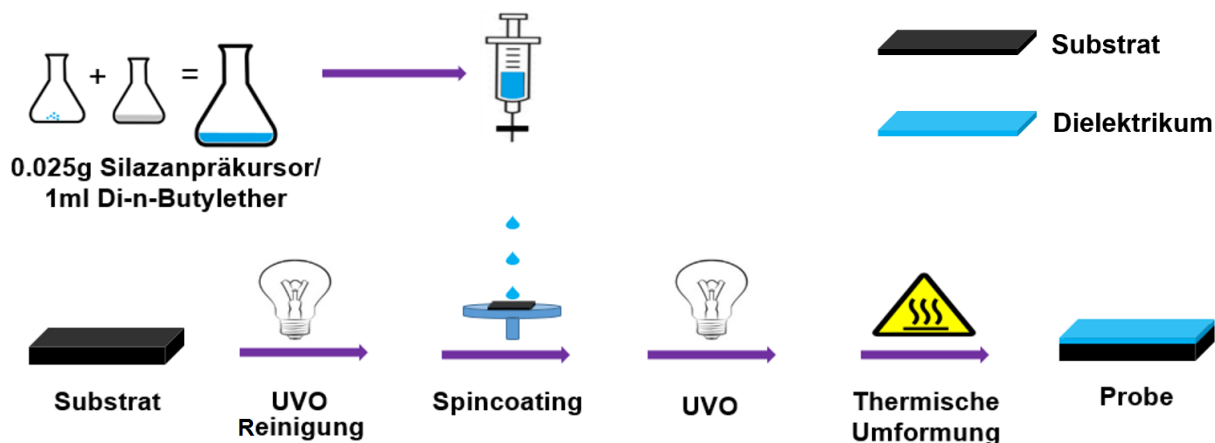


Abbildung 36. Herstellprozess der dielektrischen Schichten.

## Mikroskopie

Für lichtmikroskopische Aufnahmen wird ein Zeiss-Gemini DSM982 Lichtmikroskop mit 10-facher Okular und 5-facher Objektivergrößerung genutzt. Die Aufnahmen werden in Hellfeldmikroskopie im Auflichtmodus ohne zusätzliche Filter aufgenommen. Es wird die maximal mögliche Beleuchtungsintensität genutzt.

## Hochauflösende Mikroskopie

### Rasterkraftmikroskopie

Für die Rasterkraftmikroskopie wird ein Mobile S Instrument der Firma Nanosurf verwendet. Es werden jeweils Messflächen von  $20\text{ }\mu\text{m} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}$  beziehungsweise  $70\text{ }\mu\text{m} \cdot 70\text{ }\mu\text{m}$  vermessen und hierzu jeweils  $256 \cdot 256$  Messpunkte aufgenommen. Die Messgeschwindigkeit wird auf 1,5 Sekunden pro Linie eingestellt.

### Rasterelektronenmikroskopie mit EDX Analytik

Für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) (englisch SEM für scanning electron microscopy) wird ein Zeiss-Gemini DSM982 Rasterelektronenmikroskop verwendet. Bei den durchgeführten Experimenten werden die Elektronen mit 2 keV beschleunigt.

Zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie EDX (engl. EDX für electronenergy dispersive x-ray spectroscopy) wird ein gekoppeltes Bruker XFlash 6-30 LEO982-Gemini Messgerät mit Energieauflösung  $<126\text{ eV}$  (Mn  $K\alpha$ ) genutzt.

Alle EDX-Ergebnisse werden als relative molare Anteile von Kohlenstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff angegeben.

## Ellipsometrie

Die Ermittlung des Brechungsindex und der Schichtdicke werden am Ellipsometer durchgeführt. Dazu wird das Gerät "SEN-pro der Firma "Sentech" verwendet. Es wird konstant der Winkel  $75^\circ$  und Wellenlängen von 370 nm bis 1050 nm genutzt. Zur Auswertung wurde ein Standard Cauchy-Modell für  $\text{SiO}_2$  auf Si genutzt.

### 3.3 Herstellung der MIS- und TFT-Messtrukturen und elektrische Analytik

#### Herstellung der MIS-Strukturen

Aus den Schichten, hergestellt wie in Kapitel 3.2 beschrieben, werden MIS-Strukturen hergestellt. Dazu werden, wie in Abb. 37 dargestellt, Metallpads definierter Fläche auf die Schichten via Sputtertechnik aufgetragen. Dies wird unter Zuhilfenahme einer Schattenmaske mit rechteckigen Aussparungen in der Größe  $1,0 \text{ mm} \cdot 1,2 \text{ mm}$  erreicht. Als Metall wird Gold verwendet. Die halbleitenden Schichtsubstrate der MIS-Strukturen besteht aus stark p-dotiertem Silizium.

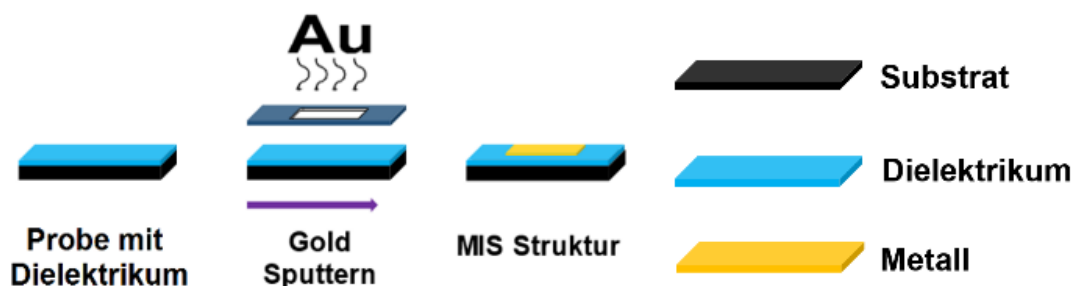


Abbildung 37. Herstellprozess der MIS Probeschichten.

#### IV-Messungen (Strom zu Spannung Kennlinien)

Wie in Kapitel 2.2.3 erwähnt, ist die elektrische Isolationseigenschaft ein wichtiges Merkmal dielektrischer Schichten. Um diese zu untersuchen werden IV-Messungen durchgeführt. Das Dielektrikum wird hierzu mit einer Spannungsquelle kontaktiert. In der Arbeit werden dazu MIS-Strukturen verwendet.

Die IV-Messungen werden mittels eines Agilent 4156C durchgeführt. Bei den Messungen werden Feldstärken von mindestens  $1 \text{ MV/cm}$  angelegt und die entstehenden Ströme gemessen.

#### CV-Messungen (Kapazität zu Spannung Kennlinien)

Die Bestimmung der Kapazität wird mittels Agilent Messgerät an MIS-Strukturen durchgeführt. Zur Durchführung der Messung wird eine elektrische Gleichspannungen von  $-10 \text{ V}$  bis  $+10 \text{ V}$  an die Metallelektrode angelegt, welche mit einer kleinen Wechselspannung von  $30 \text{ mV}$  und variierender Frequenz von  $1 \text{ kHz}$  bis  $1 \text{ MHz}$  überlagert ist.

#### Herstellung der Transistoren

Aus den Schichten, prozessiert wie in Kapitel 3.3 beschrieben, werden Transistoren hergestellt. Hierzu wird via Spincoating die Halbleiterformulierung iXsenic® S5006 (Evonik Industries AG) bei  $2000 \text{ rpm}$  für  $30 \text{ Sekunden}$  auf die dielektrische Schicht aufgetragen. Die Schichten werden über einen  $10\text{-minütigen}$  UVO-Prozess bei  $40^\circ\text{C}$  und anschließender thermischer Behandlung bei  $350^\circ\text{C}$  zu einer halbleitenden Schicht prozessiert.

Auf diese wird via Spincoating mit 3000 rpm für 30 Sekunden der Positivfotolack AZ 1514H (AZ Electronics) aufgetragen und für 40 Sekunden bei 90 °C ausgeheizt. Der Fotolack wird dann 10 Sekunden lang mittels Mask-Aligner und mittels AZ Developer für 30 Sekunden entwickelt. Auf die nun vorliegende Probenstruktur werden mittels Elektronenstrahlverdampfens 1,5 nm Titan, gefolgt von 40 nm Gold, aufgebracht. Die auf diese Weise hergestellten Probeschichten können nun einem Lift Off Prozess unterzogen werden. Hierzu werden die Proben in einem mit Aceton gefüllten Behälter einer sanften Ultraschallbehandlung ausgesetzt, so dass der Fotolack entfernt wird und nur die auf dem Halbleiter aufgetragenen Metallkontakte zurückbleiben.

Abschließend werden die TFTs passiviert. Dies geschieht durch Auftragen der Passivierung iXsenic® P1301 (Evonik Industries AG) durch Spincoating bei 2000 rpm für 60 Sekunden. Nach thermischer Aushärtung der Passivierungsschicht bei 350°C für 30 Minuten sind die Transistorstrukturen fertiggestellt. Dargestellt ist dieser Herstellungsprozess in Abb. 38.



Abbildung 38. Herstellung der Transistoren.

#### Messung von Transferkennlinien

Die Aufnahme der Transferkennlinien der Dünnschichttransistoren erfolgt an einem Spitzenmessplatz mit einem precision semiconductor parameter analyzer 4156C der Firma Agilent über source monitor units. Die Messungen erfolgen unter N<sub>2</sub> Atmosphäre. Zur Aufnahme der Transferkennlinien wird die Gate-Spannung in 0,5 V Schritten zwischen – 5 V bis 20 V variiert. Die Drain-Source Spannung wird konstant auf 10 V gehalten.

## 4 Beeinflussung der Schichteigenschaften durch Einsatz von Silazanpräkursoren mit variierendem C:N-Verhältnis

Silazanpräkursoren können genutzt werden, um lösungsprozessierte dielektrische Schichten herzustellen (siehe Kapitel 2.2.3.). Wan-Gyu Lee beschrieb den negativen Einfluss von Kohlenstoffliganden in Silazanpräkursorsystemen auf die Schichtbildung und die elektrischen Isolationseigenschaften der resultierenden Schichten. Es wird vermutet, dass die Kohlenstoffliganden im Präkursorsystem schichtbildende Kondensationsreaktionen zu Si-O-Bindungen verhindern, was schlechtere Schichtmorphologien zur Folge hat [51].

Allerdings werden in dieser Untersuchung nur ein C-haltiger und ein C-freier Silazanpräkursor verwendet. Eine systematische Untersuchung zu dieser Beobachtung wurde nicht durchgeführt. In diesem Kapitel soll daher der Einfluss des C:N-Verhältnisses der Silazanpräkursoren auf die chemischen

und physikalischen Eigenschaften hieraus hergestellter dielektrischen Schichten genauer untersucht werden.

Dazu werden 5 Silazanmischungen mit systematisch variierenden C:N-Verhältnissen synthetisiert, lösungsprozessiert und die entstehenden Schichten untersucht. In Kapitel 4.2.1 werden die hergestellten Präkursormischungen via Verbrennungsanalytik, Infrarot- sowie NMR-Spektroskopie charakterisiert. Anschließend werden die Präkursoren gelöst, über Spin-Coating auf Siliziumsubstrate aufgetragen und thermisch zu dielektrischen Schichten umgewandelt. Die Schichten werden via REM-EDX, Lichtmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie auf ihre chemischen und morphologischen Eigenschaften hin analysiert. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 4.2.2. zu finden. Abschließend wird in Kapitel 4.2.3. beschrieben, wie aus den Schichten hergestellte MIS-Strukturen mittels IV-Messungen analysiert werden, um die elektrischen Eigenschaften der Schichten zu untersuchen. Eine Zusammenfassung und ein Fazit zu diesem Kapitel werden in Kapitel 4.3. gegeben und weiterführende Experimente in Kapitel 4.4. beschrieben.

## 4.1 Durchführung und Diskussion

### 4.1.1 Synthese und Analytik der Silazanpräkursoren

#### Synthese

Es werden 5 Silazanmischungen synthetisiert, deren C:N-Verhältnis variiert werden soll, indem der Anteil der Methylliganden in den eingesetzten Edukten systematisch verändert wird. Hierzu werden die Silane Dichlordimethylsilan und Trichlormethylsilan sowie Mischungen hieraus bei 0 °C einer Ammonolyse in 25 mL Hexan unterzogen.

Es wird vermutet, dass durch Variation des Mischverhältnisses von Dichlordimethylsilan und Trichlormethylsilan das C:N-Verhältnis in den Ammonolyseprodukten variiert werden kann.

Die Chlorsilane werden in den Molverhältnissen 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 und 0:1 gemischt und der Ammonolyse zugeführt. Die eingesetzten Eduktmengen sowie Ausbeuten können Tabelle 5 entnommen werden. Die auf diese Weise entstehenden Produktgemische (1), (2), (3), (4) und (5) werden, wie beschrieben in Kapitel 3.2., von Nebenprodukten sowie Lösemittelresten getrennt und via Verbrennungsanalytik, Infrarot- sowie NMR-Spektroskopie auf ihre chemische Natur hin untersucht.

Präcursor-system	Anteil Trichloromethylsilan	Dichlor-dimethylsilan	Trichlor-methylsilan	Niederschlag	Vakuumdest.
(1)	0%	25,00g	0,00g	80%	20%
(2)	25%	18,06g	6,94g	80%	20%
(3)	50%	11,60g	13,40g	85%	15%
(4)	75%	6,94g	19,40g	85%	15%
(5)	100%	0g	25,00g	85%	15%

Tabelle 5. Umgesetzte Ammonolyseedukte.

### Elementare Zusammensetzung der Silazanpräkursoren

Abb. 39 und Tabelle 6 zeigen die experimentell ermittelten Elementzusammensetzungen der 5 synthetisierten Produkte.

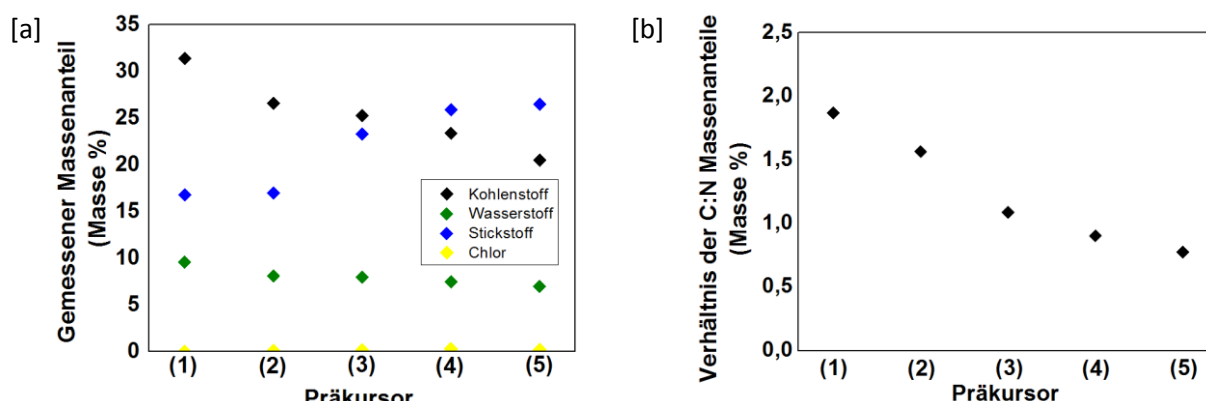


Abbildung 39. Ergebnisse der Elementaranalytik an den 5 Silazanmischungen.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Chlor	C:N Verhältnis
1	31,4 %	9,6 %	16,8 %	0,0 %	1,9
2	26,6 %	8,1 %	17,0 %	0,1 %	1,6
3	25,3 %	8,0 %	23,3 %	0,2 %	1,1
4	23,4 %	7,5 %	25,9 %	0,3 %	0,9
5	20,5 %	7,0 %	26,5 %	0,2 %	0,8

Tabelle 6. Umgesetzte Ammonolyseedukte.

In Kapitel 2.3.2. wird beschrieben, dass bei der Reaktion von Chlorsilanen mit Ammoniak, Chloratome durch primäre Aminogruppen substituiert werden. Für Dichlordimethylsilan  $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$  werden bei vollständiger Umsetzung Reaktionsprodukte mit der theoretischen Summenformel  $[\text{Si}(\text{NH})(\text{CH}_3)_2]_n$  erwartet. Laut Theorie müssten also folgende elementare Massenanteile erhalten werden: C: 32,8 wt%, H: 9,6 wt%, N: 19,1 wt%, Cl: 0,0 wt%. Wie Tabelle 6 zeigt, stimmen die theoretischen Massenanteile mit den gemessenen Anteilen gut überein. Für Trichlormethylsilan  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3$  werden Reaktionsprodukte mit der Summenformel  $[\text{Si}(\text{NH})_{1,5}\text{CH}_3]_n$  erwartet. Dies entspricht elementaren Massenanteilen von: C: 18,3 wt%, H: 6,9 wt%, N: 32,0 wt%, Cl: 0,0 wt%. Auch hier stimmen die theoretischen Massenanteile mit den gemessenen gut überein. Die Mischprodukte weisen entsprechend ihrer Anteile von Trichlormethylsilan einen sinkenden Wasserstoffgehalt, einen steigenden Stickstoffgehalt sowie einen sinkenden Kohlenstoffgehalt auf. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und gemessenem Wert ist jeweils gut, was belegt, dass die 5 durchgeführten Ammonolysen vollständig abgelaufen sind. Weitere Indizien für den vollständigen Reaktionsablauf sind die gemessenen Chlorgehalte. Diese lagen bei allen Syntheseprodukten unterhalb der Nachweisgrenze.

Durch die Elementaranalytik kann gezeigt werden, dass der N-Gehalt mit zunehmenden Anteil von Trichlormethylsilan als Edukt kontinuierlich ansteigt, während der C-Gehalt kontinuierlich abnimmt. Die synthetisierten Produkte können somit genutzt werden, um den Einfluss der C:N-Verhältnisse der Präkursoren auf die Eigenschaften der hieraus hergestellten Schichten zu untersuchen.

### Infrarotspektroskopie an den Silazanpräkursoren

Die 5 synthetisierten Silazanmischungen (1) - (5) wurden infrarotspektroskopisch untersucht. In Abb. 40 sind die jeweils gemessenen Spektren aufgeführt. Eine Übersicht der nachgewiesenen Infrarotschwingungen ist in Tabelle 7 gegeben.

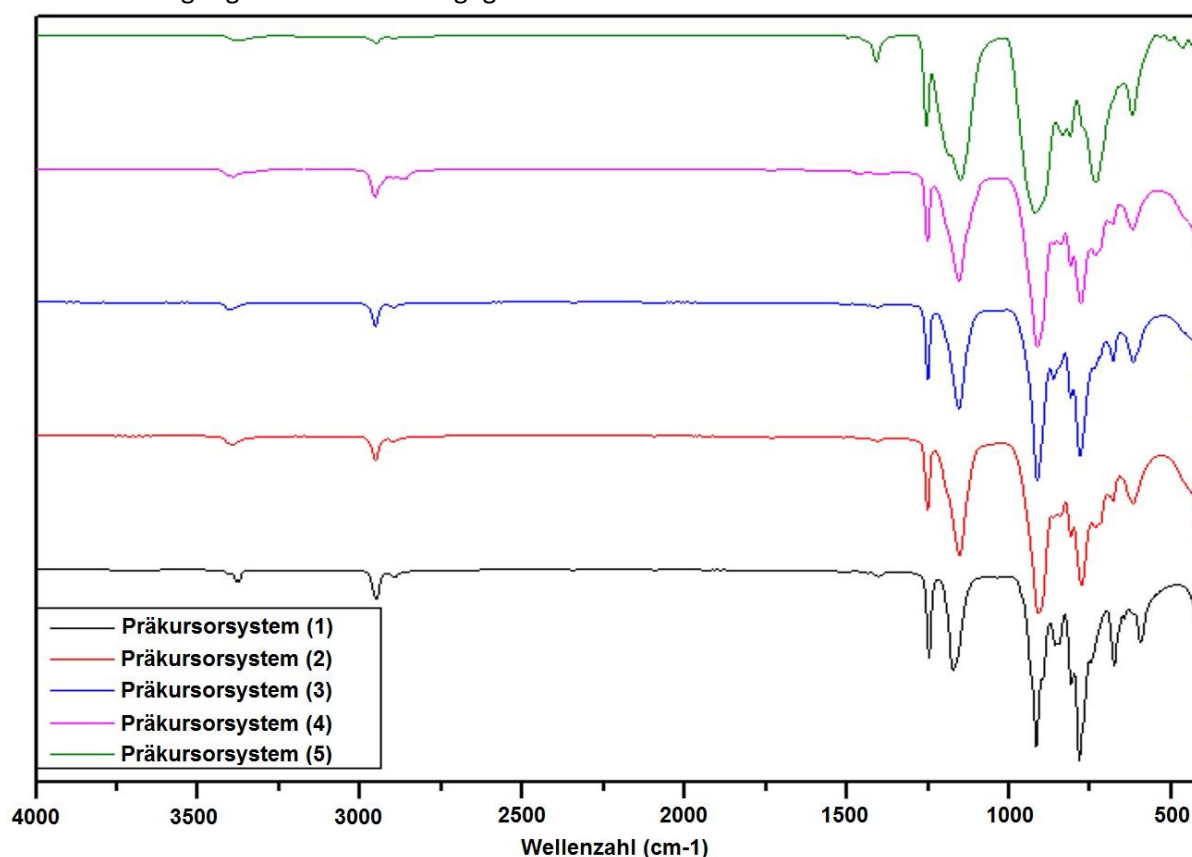


Abbildung 40. Infrarotspektren der der Silazanmischungen (1), (2), (3), (4) und (5) (Bruker, Alpha-P).

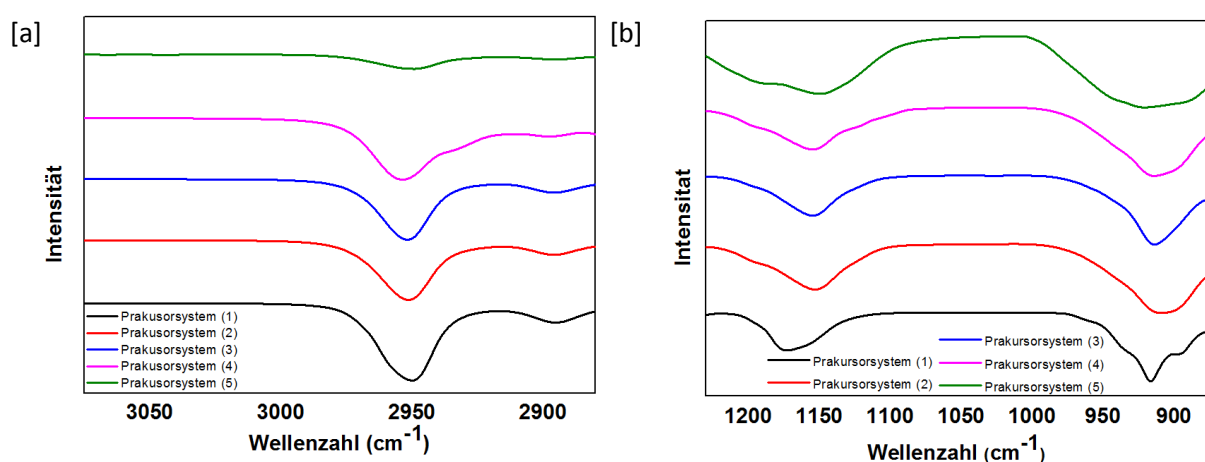
Detektierte Wellenzahl	Literatur Wellenzahl	Gruppe	Detektierte Wellenzahl	Literatur Wellenzahl	Gruppe
3400 cm <sup>-1</sup>	3390 cm <sup>-1</sup>	Si-(N-H)-Si (v)	1150 cm <sup>-1</sup>	1200 - 1150 cm <sup>-1</sup>	Si-(N-H)-Si
2960 cm <sup>-1</sup>	2960 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> (v <sub>as</sub> )	925 cm <sup>-1</sup>	950 – 920 cm <sup>-1</sup>	Si-(N-H)-Si
2895 cm <sup>-1</sup>	2870 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> (v <sub>as</sub> )	860	865 – 750 cm <sup>-1</sup>	Si-C
1450 cm <sup>-1</sup>	1470 - 1400 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> (δ <sub>as</sub> )	840	840 - 860 cm <sup>-1</sup>	Si-C
1375 cm <sup>-1</sup>	1390 - 1370 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> (δ <sub>as</sub> )	775	750 - 775 cm <sup>-1</sup>	Si-C
1250 cm <sup>-1</sup>	1275 – 1245 cm <sup>-1</sup>	Si-(CH <sub>3</sub> )			

Tabelle 7. Detektierte infrarotaktive Schwingungen der Ammonolyseprodukte (1) bis (5) [90] [91] [92].

Für die fünf synthetisierten Produkte (1) - (5) können Merkmale von Methylsilazanen gefunden werden. Es lassen sich Absorptionen bei 2960 cm<sup>-1</sup>, 2895 cm<sup>-1</sup>, 1450 cm<sup>-1</sup>, 1375 cm<sup>-1</sup> detektieren, welche sich den Valenz- und Deformationsschwingungen von Methylgruppen zuordnen lassen. Von Präkursor (1) zu Präkursor (5) sinken die Intensitäten dieser Signale aufgrund von sinkendem Anteil an Methylgruppen. So zeigt Abb. 41 [a] beispielhaft die kontinuierliche Intensitätsabnahme der asymmetrischen Valenzschwingung der Methylgruppen bei 2950 cm<sup>-1</sup>.

Des Weiteren lassen sich Schwingungsbanden bei  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$  und  $925\text{ cm}^{-1}$  finden. Diese können auf Schwingungen von Si-(N-H)-Si-Gruppen zurückgeführt werden. Die Signale der Si-(N-H)-Si-Gruppen verbreitern sich von (1) zu (5) (Abb. 41 [b]) was auf unterschiedliche chemische Umgebungen dieser sekundären Aminogruppen und damit auf unterschiedliche Produktmischungen variierender Moleküle hindeutet. Eine Variation in der Intensität dieser Banden lässt sich ebenfalls beobachten.

Produkt (1) weist eine Summenformel von rund  $\text{Si}(\text{NH})(\text{CH}_3)_2$  auf. Produkt (5) eine von  $\text{Si}(\text{NH})_{1,5}(\text{CH}_3)$ . Die Produkte (2), (3) und (4) weisen entsprechende Zwischenergebnisse auf. Dies erklärt die Intensitätsverluste der Signale von Produkt (1) zu Produkt (5), welche auf Me-Gruppen hinweisen. Die Absorptionen bei  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$  und  $925\text{ cm}^{-1}$ , welche auf sekundäre Aminogruppen hinweisen, sollten dementsprechend in ihrer Intensität abfallen. Infrarotspektroskopisch kann dies allerdings nicht zweifelsfrei festgestellt werden.



**Abbildung 41** Spektrenabschnitte bei [a]  $3075\text{ cm}^{-1} - 2880\text{ cm}^{-1}$  sowie bei [b]  $1230\text{ cm}^{-1} - 850\text{ cm}^{-1}$  der Infrarotspektren der fünf synthetisierten Silazanpräkursormischungen (Bruker, Alpha-P).

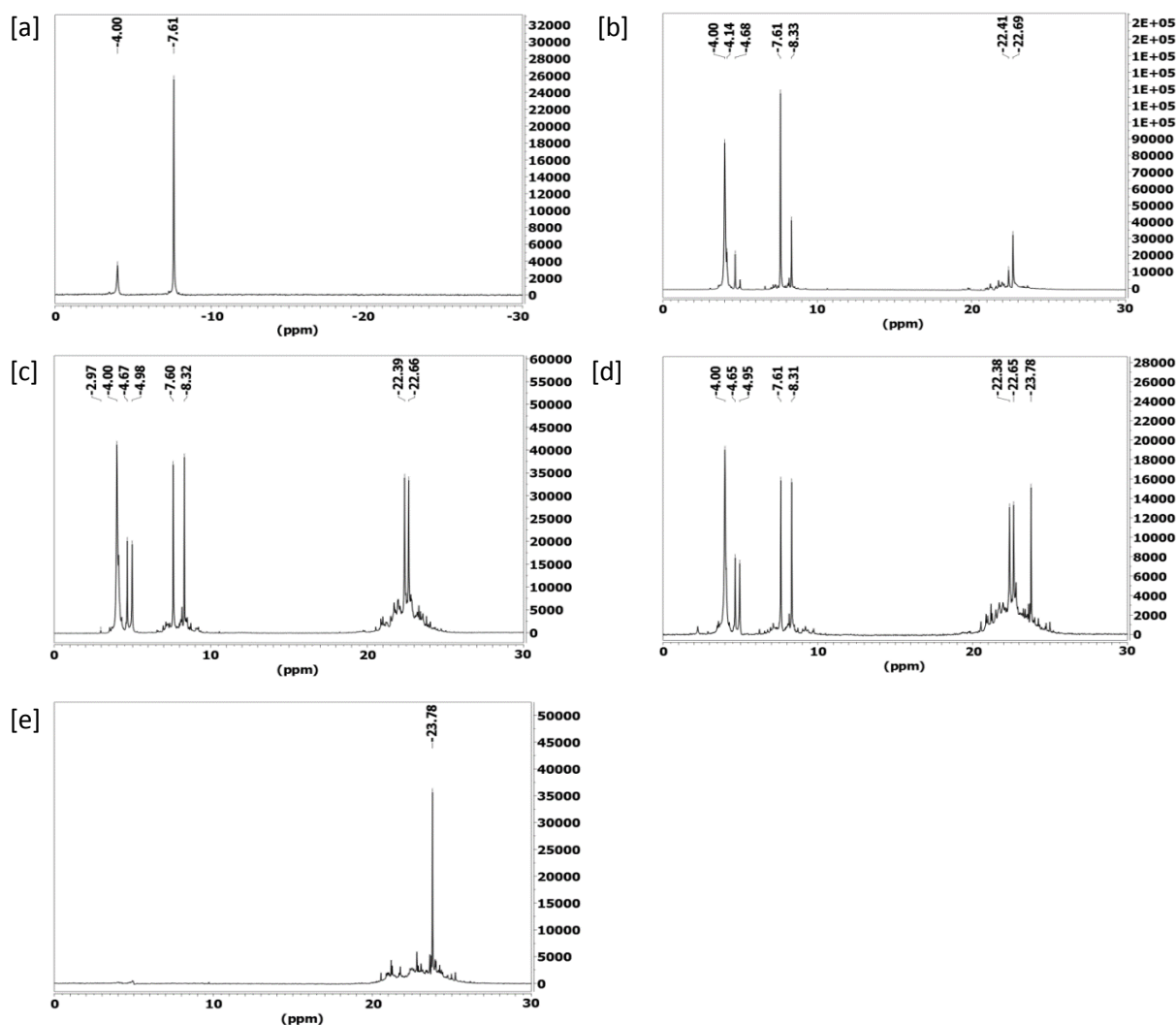
### **$^{29}\text{Si}$ Kernspinresonanzspektroskopie an den Silazanpräkursoren**

Es wurden  $^{29}\text{Si}$ -NMR Messungen an den Silazanmischungen (1) - (5) durchgeführt. In Abb. 41 [a] bis [e] sind die jeweils gemessenen Spektren gezeigt. Für den Silazanpräkursor (1) wurde Dichlordimethylsilan einer Ammonolyse unterzogen. In NMR-Spektrum [a] konnten die Syntheseprodukte Hexamethylcyclotrisilazan ( $-4,00\text{ ppm}$ ) und Octamethylcyclotetrasilazan ( $-7,61\text{ ppm}$ ) nachgewiesen werden [58]. Die höhermolekularen Bestandteile sind vermutlich nach durchgeführter Ammonolyse im Zuge der filtertechnischen Abtrennung von entstehendem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entfernt worden.

Für den Silazanpräkursor (2) können, wie gezeigt in Spektrum [b], neben den Reaktionsprodukten HMCTS ( $-4,00\text{ ppm}$ ) und OMCTS ( $-7,61\text{ ppm}$ ), weitere Signale bei  $4,14\text{ ppm}$ ,  $4,68\text{ ppm}$  sowie  $8,33\text{ ppm}$  nachgewiesen werden. Aufgrund ihrer Lage nahe des HMCTS und des OMCTS werden diese auf deren Derivate mit leicht anderer Verzweigung zurückgeführt. Des Weiteren können Signale im Bereich des HMSQs (Bereich um  $-23,78\text{ ppm}$ ) detektiert werden. Aufgrund des zugegebenen Trichlormethylsilanes wird es in Silazanpräkursor (2) möglich, nicht nur lineare und zyklische Syntheseprodukte, sondern auch dreidimensional vernetzte käfigartige Silazane über Ammonolysereaktionen auszubilden (siehe Kapitel 2.3.2.). Aufgrund der Lage der detektierten Signale nahe des HMSQs werden diese Signale auf Derivate dieses Moleküles zurückgeführt.

Bei Silazanpräkursor (3) wird eine 1 : 1 Mischung aus Dichlordimethylsilan und Trichlormethylsilan ammonolysiert. Es konnten die gleichen Produkte wie für Silazanpräkursor (2) nachgewiesen werden.

Allerdings verschiebt sich das Produktspektrum mehr auf die Seite der Silazane mit dreifach stickstoffsubstituiertem Silizium, da mehr Siliziumatome mit drei Verknüpfungsstellen zur Verfügung stehen. Für den Silazanpräkursor (4) (25 % Dichlordimethylsilan und 75% Trichlormethylsilan) bestehen die Syntheseprodukte, ähnlich wie bei (2) und (3), aus den genannten Syntheseprodukten HMCTS, OMCTS, deren Derivaten und Derivaten des HMSQs. Das Verhältnis der Reaktionsprodukte ist hier allerdings noch weiter auf die Seite der Silazane mit dreifach stickstoffsubstituiertem Silizium (Bereich um -23,78 ppm) verschoben. Bei diesem Silazanpräkursor lässt sich erstmals eindeutig das HMSQ bei -23,78 ppm detektieren. Das Trichlormethylsilan scheint mit 75 % in einer Konzentration vorzuliegen, in der HMSQ als Molekül entstehen kann ohne im Bildungsprozess zu seinen Derivaten abzureagieren. Für den Silazanpräkursor (5) wird reines Trichlormethylsilan ammonolysiert. In Spektrum [e] kann das Syntheseprodukt HMSQ bei -23,78 ppm detektiert werden. Ringförmiges Material kann für diesen Silazanpräkursor nicht mehr nachgewiesen werden.



**Abbildung 42.**  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektroskopie der Silazanmischungen [a] (1), [b] (2), [c] (3), [d] (4) und [e] (5) (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , externer Si-Standard).

Bei der Ammonolyse von Chlorsilanmischungen mit zwei und drei Chlorliganden kann man also bei steigendem Chlorligandengehalt eine systematische Konzentrationsabnahme der Silazane mit zweifach stickstoffsubstituiertem Silizium (HMCTS, OMCTS sowie ihrer Derivate) feststellen und eine

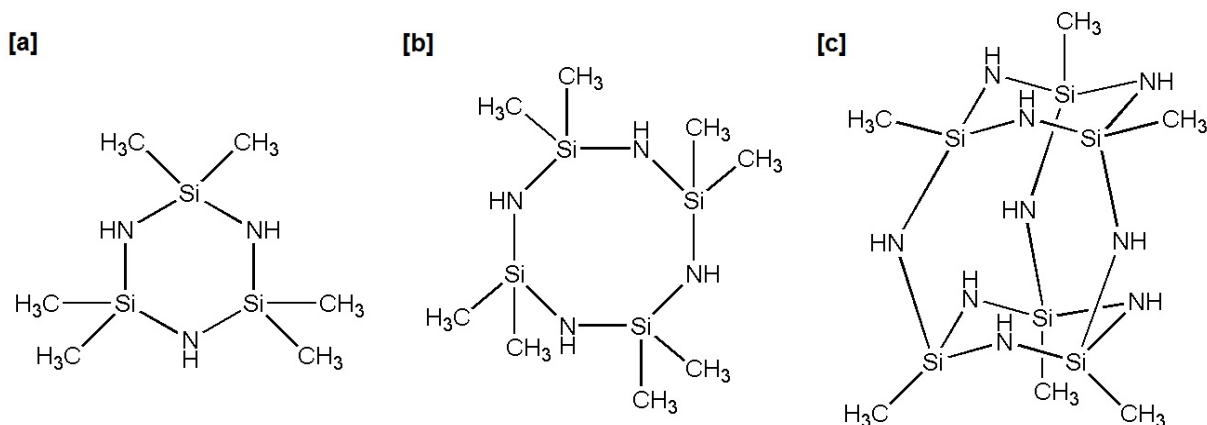


systematische Konzentrationszunahme von Silazanen mit dreifach stickstoffsubstituiertem Silizium (HMSQ sowie seine Derivate)

Neben den beschriebenen Syntheseprodukten, die als schmale Peaks in den  $^{29}\text{Si}$  NMR-Spektren nachgewiesen werden können, können auch höhermolekulare Silazanspezies als breite Signale in der Nähe der Produktpeaks für HMCTS, OMCTS und HMSQ nachgewiesen werden. In Präkursor (2) und (5) können relativ wenig polymere Produktanteile nachgewiesen werden, während in Präkursor (3) und (4) relativ große Anteile von polymeren Silazanen vorliegen. Präkursor (1) weist keine polymeren Anteile auf.

### Fazit

Die Präkursoren (1) - (5) sind Mischungen aus zyklischen, käfigartigen und polymeren Silazanen. Bei steigendem Chlorgehalt der Edukte kommt es zu einer systematischen Konzentrationsabnahme der zyklischen Ammonolyseprodukte (HMCTS, OMCTS), sowie einer systematischen Konzentrationszunahme der käfigartigen Silazane (HMSQ). Diese sind nochmals in Abb. 43 dargestellt.



**Abbildung 43.** [a] Hexamethylcyclotrisilazan HMCTS (etwa -4,00 ppm), [b] Octamethylcyclotetrasilazan OMCTS (etwa -7,61 ppm) sowie [c] Hexamethylsilsesquiazan HMSQ (etwa -23,78 ppm).

Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Literatur (siehe auch Kapitel 2.3.2.), die beschreibt, dass Chlorsilane mit zwei Chlorliganden Ammonolysereaktionen zu 6 und 8 gliedrigen Ringen eingehen und Chlorsilane mit drei Chlorliganden in Ammonolysereaktionen zu käfigartigen Silsesquiazanen sowie zu verzweigten Silazanpolymeren reagieren.

Polymere Silazananteile lassen sich in den Präkursoren (2) - (5) feststellen, nicht jedoch in Präkursor (1). In den Präkursoren (3) und (4) treten die höchsten Polymerkonzentrationen auf. Es kann festgehalten werden, dass die Präkursormischungen systematisch variierende Verhältnisse von C:N aufweisen und somit genutzt werden können, um den Einfluss des C:N-Verhältnisses der Präkursoren auf ihre Schichteigenschaften zu untersuchen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch der unterschiedliche Polymergehalt oder die variierende molekulare Struktur einen Einfluss auf die untersuchten Schichteigenschaften hat.

### 4.1.2 Dielektrische Schichten aus den Silazanpräkursoren

Die im vorangegangenen Kapitel charakterisierten Syntheseprodukte werden wie in Kapitel 3.3. beschrieben in Di-n-Butylether gelöst, verspint und ausgeheizt, um Schichten herzustellen. In Abb. 44 sind beispielhafte Fotos der fünf Schichten (I) - (V) gezeigt. Aufgrund von Interferenzeffekten erscheinen die unterschiedlich dicken Schichten in unterschiedlichen Farben.

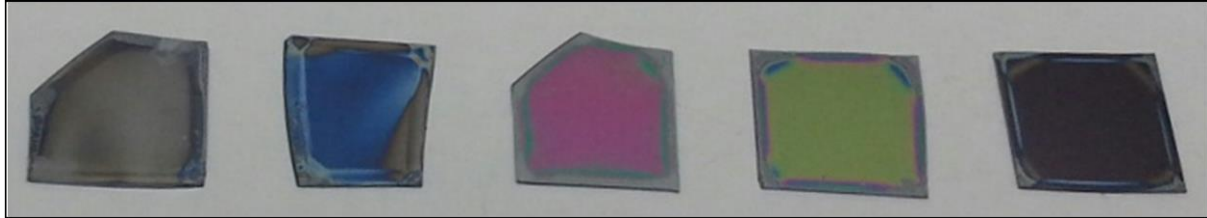


Abbildung 44. Von links nach rechts: dielektrische Schichten (I) - (V) hergestellt aus den Silanzmischungen (1) - (5).

#### Analyse der chemischen Zusammensetzung

Die aus den fünf Präkursoren hergestellten Schichten werden mittels REM-EDX auf ihre elementare Zusammensetzung hin untersucht (Abb. 45). Aufgrund geringer Schichtdicken können lediglich Beschleunigungsspannungen von 2 keV genutzt werden, um nur die dielektrische Schicht und nicht auch das Substrat zu vermessen. Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor lassen sich hierbei zur Röntgenemission anregen. Silizium hingegen benötigt höhere Beschleunigungsspannungen und konnte daher nicht gemessen werden. Die EDX-Ergebnisse werden daher als relative Atomanteile von C, N, O und Cl in Atom%, bezogen auf deren Gesamtgehalt (also ohne Berücksichtigung von Si und H), angegeben.

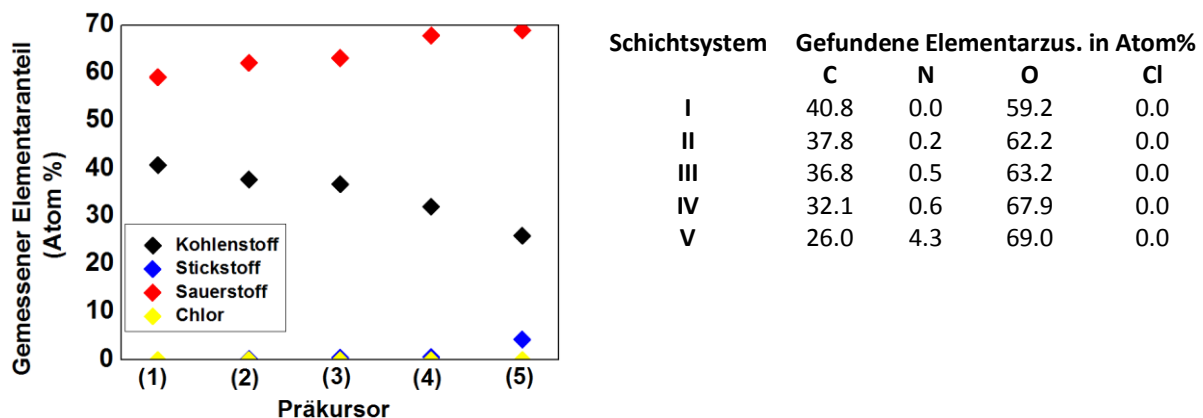


Abbildung 45. Ergebnisse der REM-EDX Analytik in grafischer und tabellarischer Form.

Es zeigt sich, dass die Stöchiometrie der Schichten über die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Präkursoren gesteuert werden kann. Vom Präkursorsystem (1) (hohes C:N-Verhältnis) bis (5) (niedriges C:N-Verhältnis) können ansteigende Sauerstoffanteile von 59.2 % bis 69.0 % nachgewiesen werden. Parallel dazu fällt der Kohlenstoffanteil kontinuierlich von 40.8 % auf 26.0 % ab. Diese Trends können über die Schichtbildungsreaktionen (siehe Kapitel 2.2.2.) erklärt werden. Die Aminogruppen der Silazanpräkursormischungen werden unter Abspaltung von Ammoniak hydrolysiert. Die festgestellten sehr geringen Stickstoffanteile in den Schichten zeigen, dass dieser Reaktionsschritt nahezu vollständig abläuft. Nach der Hydrolyse können Kondensationsreaktionen stattfinden, um schichtbildende Si-O-Si Bindungen unter H<sub>2</sub>O Abspaltung zu generieren.

Während Präkursor (1) eine Summenformel von  $[\text{Si}(\text{NH})(\text{CH}_3)_2]_n$  aufweist, zeigt Präkursor (5) eine von  $[\text{Si}(\text{NH})_{1,5}(\text{CH}_3)]_n$ . Für Schichten aus Präkursor (1) werden daher bei vollständiger Hydrolyse und Kondensation  $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$  Schichtsysteme mit 67 Atom% C und 33 Atom% O erwartet. Für Präkursor (5) werden  $\text{SiO}_{1,5}(\text{CH}_3)$  Schichtsysteme mit 40 Atom% C und 60 Atom% O erwartet. Für die Präkursoren (2), (3) und (4) werden entsprechende Zwischenwerte in der molekularen Verteilung von C und O erwartet. Die tatsächlich gemessenen Werte folgen dem beschriebenen Trend aus sinkendem C-Gehalt und steigendem O-Gehalt. Allerdings übersteigen die gemessenen O-Gehalte die theoretisch erwarteten Werte, während die C-Gehalte unter den theoretisch erwarteten Werten bleiben. Dies lässt vermuten, dass während der Temperaturbehandlung der Schichten C teilweise thermisch eliminiert wird, was den relativen C-Gehalt senkt und den relativen O-Gehalt steigert.

Für Stickstoff sowie Chlor können lediglich Anteile kleiner 1 Atom% nachgewiesen werden, was zeigt, dass die Umsetzung zum Oxid vollständig abgelaufen ist. Nur für Schicht (V) lässt sich ein leicht erhöhter Chloranteil nachweisen, was auf Messungenauigkeiten zurückgeführt wird, da bereits im Präkursormaterial kein Chlor detektiert werden konnte.

### Morphologische Untersuchungen an den Schichtoberflächen

Optische Mikroskopiebilder der Schichten sind in Abb. 46 dargestellt. Für Schichten, hergestellt aus Präkursoren mit hohem C:N-Verhältnis, können mittels Lichtmikroskopie Schichtinhomogenitäten erkennbar gemacht werden. Diese sind in den Schichten, hergestellt aus Präkursoren mit niedrigem C:N-Verhältnis, deutlich schwächer ausgeprägt. Lichtmikroskopisch konnte somit der Trend festgestellt werden, dass das Schichtbild mit abnehmendem C:N-Verhältnis des jeweils verwendeten Silazanpräkursors homogener wurde.

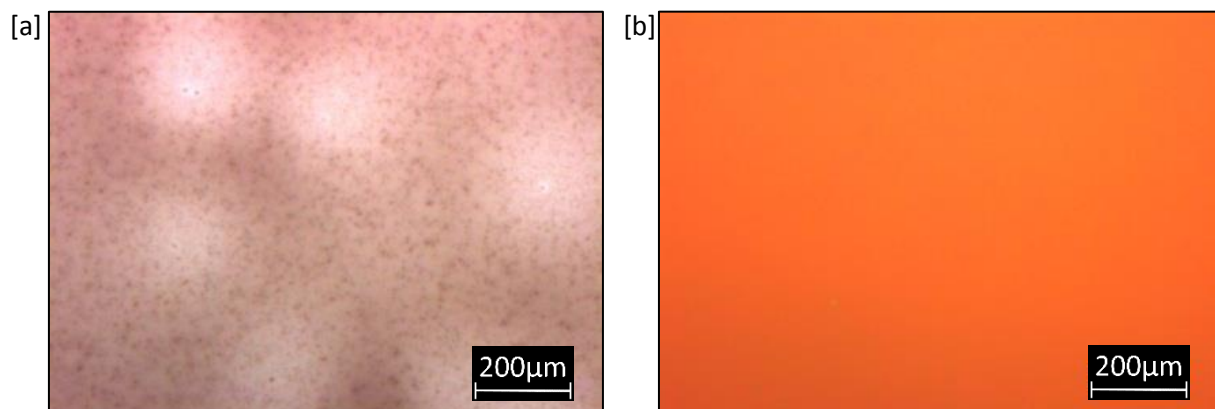
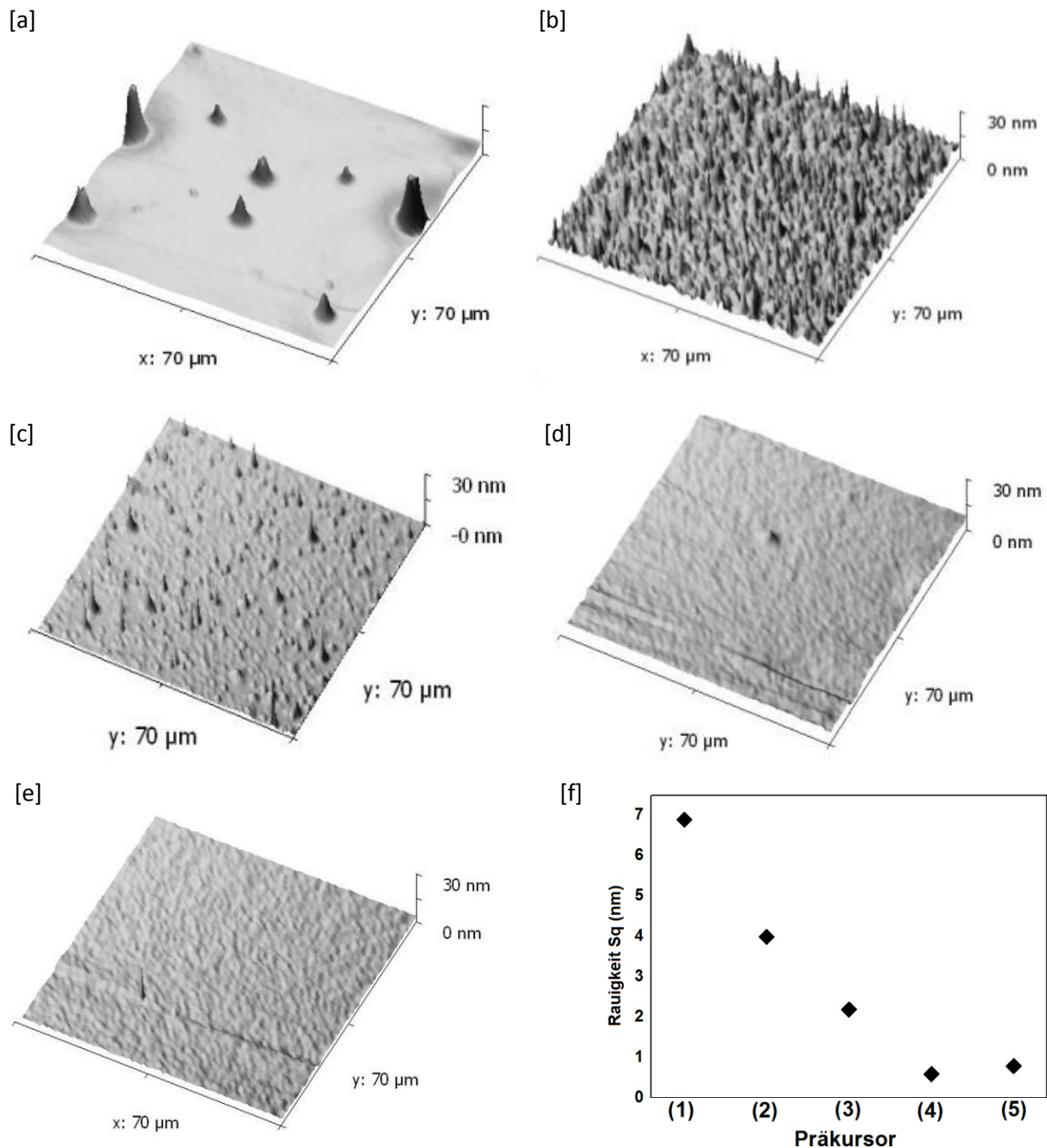


Abbildung 46. Exemplarische Mikroskopiebilder der Probeschichten [a] (I), und [b] (III).

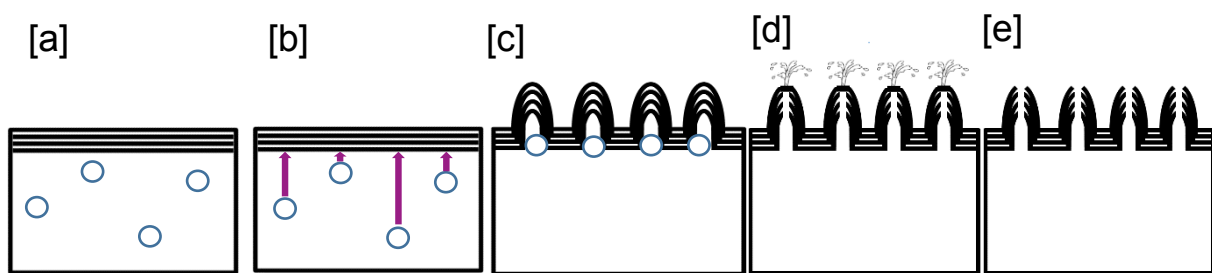
Um die Schichtinhomogenitäten detaillierter zu untersuchen, wurden Rasterkraftmikroskopiemessungen an den Schichten (I) – (V) durchgeführt. Die jeweiligen Aufnahmen sind in Abb. 47 [a – e] dargestellt. Schicht (I) zeigt an der Oberfläche relativ große vulkanartige Materialaufwürfe mit innenliegenden Kratern. Auch Schicht (II) zeigt oberflächlich vulkanartige Materialaufwürfe, allerdings treten diese hier sehr viel häufiger und in kleinerer Form in Erscheinung. Schicht (III) zeigt ein ähnliches Schichtbild wie Schicht (II), allerdings mit weniger und kleineren Materialaufwürfen. Schicht (IV) und (V) weisen nahezu keine Schichtinhomogenitäten auf. Die vulkanartigen Materialaufwürfe treten hier nicht mehr auf. Auch die AFM-Messungen zeigen damit, dass das Schichtbild mit abnehmendem C:N-Verhältnis des jeweils verwendeten Silazanpräkursors homogener wird.



**Abbildung 47.** Rasterkraftmikroskopie in 2000-facher Vergrößerung der Schichten [a] (I), [b] (II), [c] (III), [d] (IV), und [e] (V) sowie [f] aus den Abbildungen abgeleitete Rauigkeitswerte.

Oberflächen dielektrischer Schichten sollten möglichst homogen, also eben und frei von Störstellen sein (Kapitel 2.1.1.) Als Kenngröße für die Schichthomogenität kann die Rauigkeit herangezogen werden. Die in der Displayindustrie vielfältig genutzten PECVD  $\text{SiN}_x$  Schichten weisen typischerweise Schichtrauigkeiten  $S_q$  kleiner 0,1 nm auf. Konkurrenzfähige lösungsbasierte dielektrische Schichten sollten höchstens Schichtrauigkeiten von 1,0 nm aufweisen. Aus Abb. 47 [f] lässt sich erkennen, dass von Schicht (I) bis Schicht (V) eine Reduzierung der Oberflächenrauigkeit erreicht werden kann. Die Schichtrauigkeiten lassen sich bei Schicht (IV) und (V) auf kleinere Werte als 1,0 nm senken, so dass die Präkursoren (4) und (5), mit denen diese Schichten hergestellt wurden, am vielversprechendsten für die Prozessierung von dielektrischen Schichten sind.

Die Rasterkraftmikroskopie macht deutlich, dass die Schichtinhomogenitäten an der Oberfläche größtenteils aus vulkanartigen Materialaufwürfen mit innenliegenden Kratern resultieren. Es wird vermutet, dass diese durch Gasaustritt während der Nachbehandlung der Feuchtschichten zu den dielektrischen Schichten entstehen. Austretende Gase können zum einen durch verdampfendes Lösungsmittel entstehen, zum anderen entsteht aber auch im Polykondensationsprozess der Silazane  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , welches gasförmig in den Schichten aufsteigt, dort Materialumschichtungen und -aufhäufungen verursacht und aus den Schichten entweichen kann. In Abb. 48 [a] – [e] ist der vermutete Entstehungsprozess der kraterartigen Materialaufwürfe, eingeteilt in die Phasen [a] Ausgangszustand, [b] Gasaufstieg, [c] Kraterbildung, [d] Kraterausbruch und [e] Endzustand dargestellt.

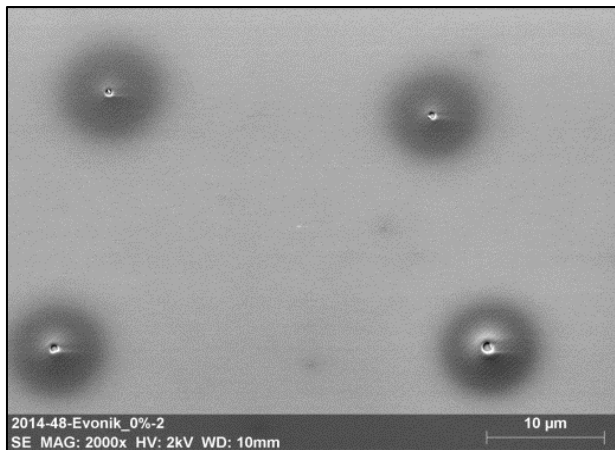


**Abbildung 48. Vermuteter Entstehungsprozess der kraterartigen Materialaufwürfe mit den Phasen [a] Ausgangszustand, [b] Gasaufstieg, [c] Kraterbildung, [d] Kraterausbruch und [e] Endzustand**

Bei dem Ausgasungsprozess entstehen Gase, die aus den Schichten austreten. Von Präkursor (1) bis Präkursor (5) stehen den dielektrischen Schichten mehr Si-N-Bindungen für schichtbildende Reaktionen zur Verfügung. Je mehr Si-N Bindungen im Präkursormaterial vorhanden sind, desto mehr sind die entstehenden Schichten untereinander vernetzt. Austretende Gase sorgen zwar auch in besser vernetzten Schichten für mechanischen Stress, können diese aber nicht irreversibel umschichten. Vermutlich können aufgrund dieser Zusammenhänge mit abnehmendem C:N-Verhältnis Verbesserungen des Schichtbildes erreicht werden.

Präkursoren für dielektrische Schichten in Transistoren sollten daher ein möglichst niedriges C:N-Verhältnis und somit eine möglichst hohe Vernetzung aufweisen, um irreversible Umschichtungen des Schichtnetzwerkes durch Gasaustritt zu minimieren.

Eine Strategie zur Vermeidung der kraterartigen Materialaufwürfe besteht darin, dass die Schichten nicht schlagartig auf 120°C bzw. auf 350°C gebracht werden, sondern dass eine langsame Temperaturerhöhung auf 120°C bzw. auf 350°C stattfindet. Die entstehenden Gase könnten so theoretisch das Schichtgefüge kontrollierter verlassen und weniger mechanischen Stress verursachen. Die kraterartigen Materialaufwürfe können auch mittels Rasterelektronenmikroskopie sichtbar gemacht werden, wie Abb. 49 mit 2000-facher Vergrößerung an Schicht (I) darstellt.

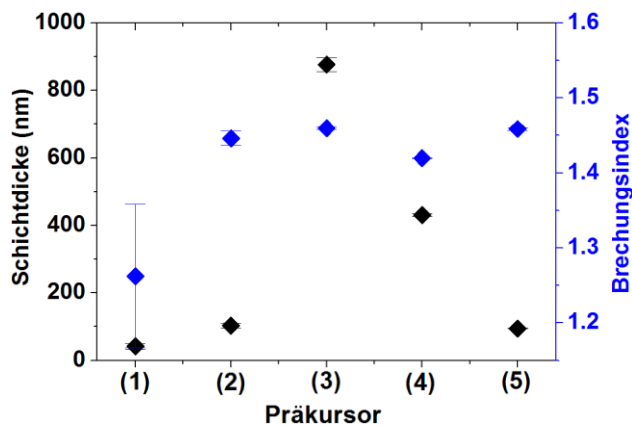


**Abbildung 49.** Rasterkraftelektronenmikroskopie der kraterartigen Materialaufwürfe auf Schicht (I) mit 2000-facher Vergrößerung.

Von H. Xie et. al. konnten in Arbeiten zur Materialaushärtung von Sol-Gel-Systemen ähnliche Beobachtungen gemacht werden. Sie untersuchten Schichten ausgehärteten Tetraethylorthosilicates- ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) und Methyltriethylorthosilicates- ( $\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) in den Mischverhältnissen 1:0, 1:1 und 2:1. Das Porenvolumen dieser Schichten variierte von 3,5 % über 5,5 % zu 7,6 % [98]. Die Schichten wurden dichter, je mehr Si-OR-Bindungen für die gekoppelte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der Präkursoren zur Verfügung standen.

### Ellipsometrische Untersuchungen

Die Brechungsindizes und die Schichtdicken der Schichten (I) – (V) wurden ellipsometrisch bestimmt (Abb. 50).



**Abbildung 50.** Ellipsometrische Bestimmung der Schichtdicke (schwarz) und des Brechungsindex (blau) der fünf Schichten.

Für die Schichtdicken kann eine Abhängigkeit mit einem Schichtdickenmaximum von 877 nm bei Präkursorsystem (III) ermittelt werden. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektroskopie stellt man fest, dass der polymere Materialanteil einem ähnlichen Trend folgt. Es wird zum einen vermutet, dass Präkursoren mit erhöhtem Polymeranteil eine geringere Neigung zur Sublimation während der thermischen Konvertierung der Schicht aufweisen, so dass weniger Material



während des Temperns verloren geht. Zum anderen können erhöhte Polymeranteile und die damit verbundenen erhöhten Viskositäten zu dickeren Nassfilmen beim Spin-Coating führen.

Die Brechungsindizes der Schichten (II) – (V) bewegen sich im Bereich um etwa 1,46 und somit nahe am Literaturwert von  $\text{SiO}_x$  von 1,46 [88]. Schicht (I) zeigt mit großem Messfehler einen Brechungsindex von 1,25. Der verringerte Brechungsindex kann hier auf gesteigerte Schichtporosität aufgrund der Ausgasung zurückgeführt werden.

### Fazit

In Kapitel 4.1.1. werden sinkende C:N-Gehalte für die Präkursoren (1) bis (5) festgestellt. Diese haben wahrscheinlich Einfluss auf die daraus hergestellten Schichten (I) bis (V).

In den Schichten können Schichtinhomogenitäten nachgewiesen werden, welche sich von Schichtsystem (I) zu Schichtsystem (V) reduzieren. Die Schichten weisen entsprechend sinkende Rauigkeitswerte auf. Die Schichtinhomogenitäten werden von kraterartigen Materialaufwürfen verursacht, welche wahrscheinlich durch Materialausgasung aus den Schichten entstehen. Die Anzahl der kraterartigen Materialaufwürfe wird von Schichtsystem (I) zu Schichtsystem (V) geringer, was die sinkenden Schichtrauigkeiten erklärt.

Parallel zu den Schichtrauigkeiten reduziert sich aufgrund des kleiner werdenden C:N-Verhältnisses der Präkursoren der C-Gehalt in den Schichten. Es wird vermutet, dass die beiden Schichteigenschaften in Verbindung stehen (Abb. 51).

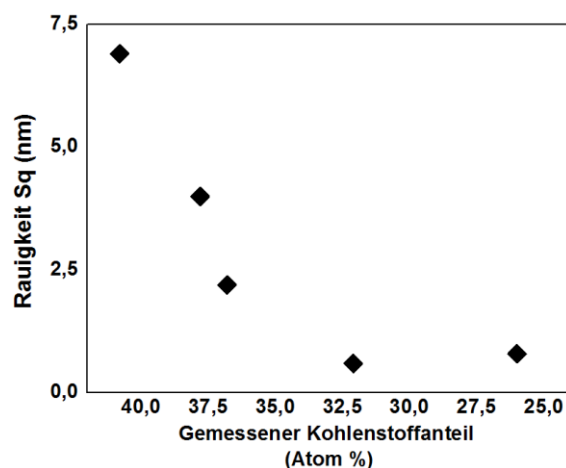


Abbildung 51. Werte für die gemessenen Rauigkeiten zum gemessenen relativen C-Gehalt.

Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Schichtinterne Si-N-Bindungen können über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen Si-O-Si Verknüpfungen ausbilden. Verbleibende Kohlenstoffliganden an Siliziumatomen können dies nicht. Durch Verringerung des C-Gehaltes (und damit Erhöhung des relativen N-Gehaltes) können daher mehr Si-O-Si Verknüpfungen ausgebildet werden und dichtere Schichten erzeugt werden. Ein niedriger C-Wert steht also stellvertretend für einen hohen Vernetzungsgrad. Durch Materialausgasungen entsteht schichtinterner mechanischer Stress und es kommt zu Materialumschichtungen. Ein erhöhter Vernetzungsgrad kann diesem Effekt entgegenwirken. Austretende Gase sorgen zwar auch in besser vernetzten Schichten für mechanischen Stress, können diese aber nicht irreversibel umschichten. Vermutlich können aufgrund dieser Zusammenhänge mit abnehmendem C:N-Verhältnis Verbesserungen der Schichtrauigkeit erreicht werden. Präkursoren für lösungsprozessierte dielektrische Schichten sollten daher ein möglichst niedriges C:N-Verhältnis aufweisen.

Die Zusammenhänge zwischen den Präkursorigenschaften und den Schichteigenschaften sind nochmals in Abb. 52 dargestellt. Durch geringere C:N-Verhältnisse der Präkursoren kann der C-Gehalt in den Schichten gesenkt werden. Ein niedriger Kohlenstoffwert steht stellvertretend für einen hohen Vernetzungsgrad. Dieser erhöht die Resistenz gegenüber Materialbewegungen und kann die Rauigkeitswerte senken. Dabei zeigt der Verlauf der Rauigkeitswerte eine andere mathematische Abhängigkeit vom C:N-Verhältnis als der Kohlenstoffgehalt der Schichten, so dass davon auszugehen ist, dass neben dem C:N-Verhältnis weitere Parameter (wie z.B. die genauen Molekülstrukturen der eingesetzten Präkursoren) eine Rolle spielen.

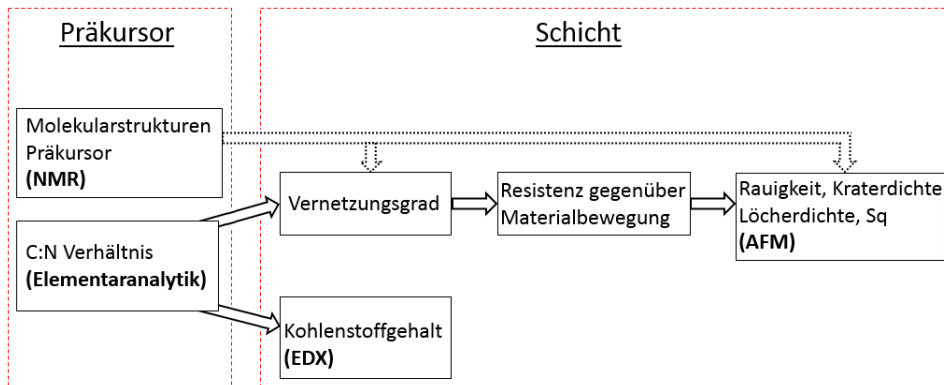


Abbildung 52. Zusammenhänge zwischen den Präkursorigenschaften und den Schichteigenschaften.

### 4.1.3 MIS-Strukturen aus den Silazanpräkursoren

Aus den im vorangegangenen Kapitel charakterisierten dielektrischen Schichten werden MIS-Strukturen wie in Kapitel 3.4. beschrieben hergestellt. Die Probestrukturen sind in Abb. 53 gezeigt. Anschließend werden diese mittels IV-Messungen auf ihre elektrischen Isolationseigenschaften hin untersucht.

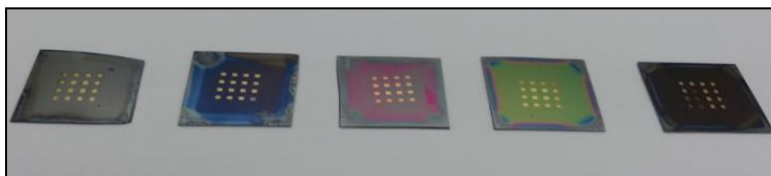
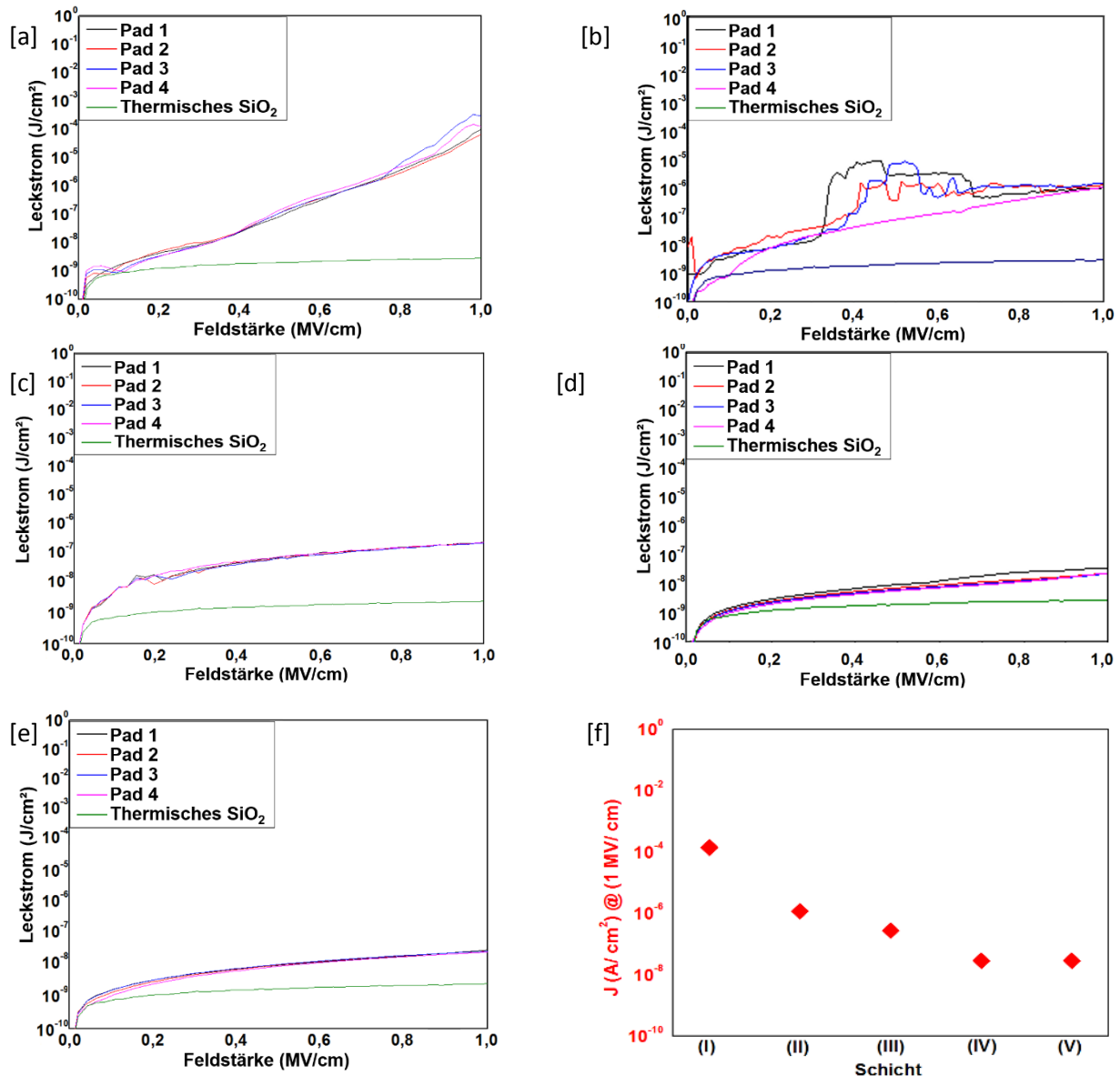


Abbildung 53. Hergestellte MIS-Strukturen Von links nach rechts: Schicht (I), (II), (III), (IV) und (V).



## Elektrische IV-Charakterisierung



**Abbildung 54.** Leckstrommessungen der hergestellten MIS-Strukturen [a] – [e] sowie aus den Messungen abgeleitete durchschnittliche Leckströme bei Feldstärken von 1  $\text{MV}/\text{cm}$  [f].

In Abb. 54 [a] – [e] sind die IV-Messungen an den entstandenen dielektrischen Schichten (I) – (V) sowie eine Übersichtsgrafik zu den Leckströmen der jeweiligen Proben bei 1  $\text{MV}/\text{cm}$  [f] dargestellt. Es wurden jeweils vier IV-Messungen der Schichten an jeweils verschiedenen Kontakt-Pads durchgeführt und der Mittelwert dieser Messungen gebildet. Als Referenz wurde jeweils eine IV-Messung an thermisch gewachsenem  $\text{SiO}_x$  durchgeführt. Elektrische Durchbrüche der Schichten können bis zu einer Feldstärke von 1  $\text{MV}/\text{cm}$  nicht festgestellt werden.

Schicht (I) zeigt mit stärker werdendem elektrischen Feld einen Leckstromanstieg. Die Messungen sind reproduzierbar und deuten auf homogen verteilte elektrische Eigenschaften hin. Bei einer Feldstärke von 1  $\text{MV}/\text{cm}$  können durchschnittlich Leckströme von  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$  gemessen werden.

In Schicht (II) kommt es bei angelegten Feldstärken von etwa 0,3  $\text{MV}/\text{cm}$  in 3 von 4 Messungen zu weichen Durchbrüchen (siehe Kapitel 2.1.1). Das Material kann aber jeweils wieder relaxieren und es

kommt bis zur angelegten Feldstärke von 1 MV/ cm zu keinem harten Durchbruch. Trotz der weichen Durchbrüche sind die Messungen reproduzierbar. Bei einer Feldstärke von 1 MV/ cm weist Schicht (II) durchschnittliche Leckströme von  $1,2 \cdot 10^{-6}$  A/ cm<sup>2</sup> auf.

Schicht (III) zeigt mit stärker werdendem elektrischen Feld einen reproduzierbaren Leckstromanstieg. Bei einer Feldstärke von 1 MV/ cm können hier durchschnittlich Leckströme von  $2,8 \cdot 10^{-7}$  A/ cm<sup>2</sup> gemessen werden.

Schicht (IV) und Schicht (V) zeigen ähnliches Verhalten. Es können durchschnittlich Leckströme von  $2,9 \cdot 10^{-8}$  A/ cm<sup>2</sup> (Schicht (IV)) und  $2,9 \cdot 10^{-8}$  A/ cm<sup>2</sup> (Schicht (V)) bei einer Feldstärke von 1 MV/ cm gemessen werden.

Es lässt sich ein systematisches Absinken der Leckströme von Schicht (I) bis Schicht (IV) erkennen. Von Schicht (IV) zu Schicht (V) können hingegen keine weiteren Verbesserungen hinsichtlich der elektrischen Dichtigkeit erreicht werden.

### Fazit

Die Leckströme sinken von Schicht (I) bis Schicht (IV). Von Schicht (IV) zu Schicht (V) kann keine weitere Reduzierung der Leckströme gemessen werden. Die Leckströme folgen damit den Trends der Schichtrauigkeit (Abb. 55).

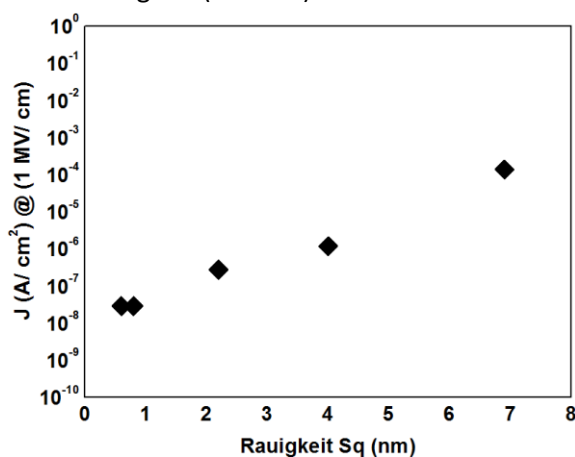


Abbildung 55. Abhängigkeit der gemessenen Leckströme von den gemessenen Rauigkeiten.

Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Wie in Kapitel 4.1.2. beschrieben, können durch den Einsatz von Präkursoren mit niedrigem C:N-Verhältnis die C-Anteile in den Schichten erniedrigt und dichtere Schichten mit geringeren Rauigkeitswerten erzeugt werden. Durch Materialausgasung während des Ausheizens entsteht schichtinterner mechanischer Stress, welcher Materialumschichtungen und somit Schichten mit rauer Oberfläche und hoher Porosität verursacht. Je mehr Si-N Bindungen im Präkursormaterial vorhanden sind, desto mehr sind die entstehenden Schichten untereinander vernetzt. Ein niedriger C-Wert steht also stellvertretend für einen hohen Vernetzungsgrad. Irreversible Materialumschichtungen können über einen hohen Vernetzungsgrad unterdrückt werden und dichtere Schichten geringerer Rauigkeit können entstehen. Durch besser verdichtete Schichtgefüge können Perkolationspfade vermieden werden und somit die Leckströme abgesenkt werden. Dabei zeigen die dargestellten Rauigkeits- und Leckstromwerte unterschiedliche mathematische Abhängigkeiten vom C:N-Verhältnis, so dass davon auszugehen ist, dass neben dem C:N-Verhältnis weitere Parameter (wie z.B. die genauen Molekülstrukturen auf die Schichtrauigkeit oder der Polymergehalt der eingesetzten Präkursoren) eine Rolle spielen. In Abb. 56 sind die erklärten Zusammenhänge grafisch dargestellt.

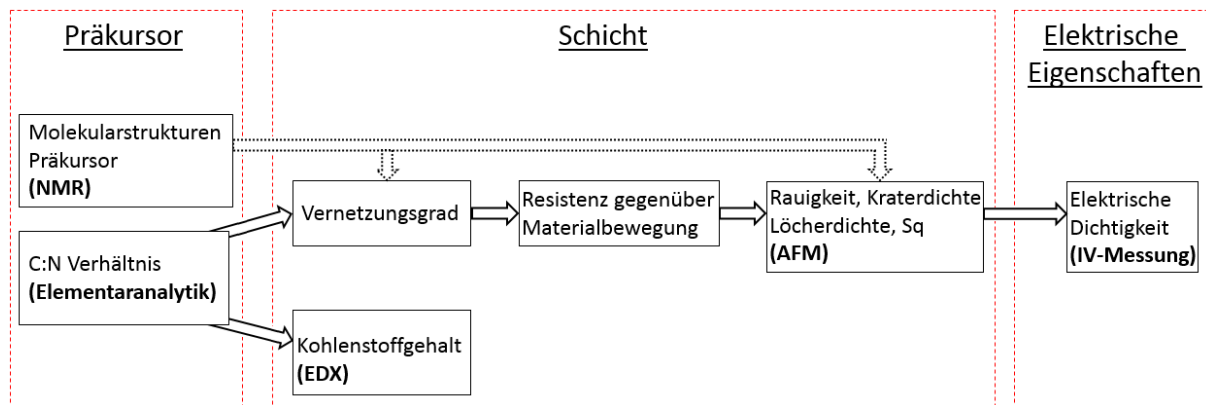


Abbildung 56. Zusammenhänge zwischen den Präkursorseigenschaften, den Schichteigenschaften und den gemessenen Leckströmen durch die Schichten.

## 4.2 Zusammenfassung

Silazanbasierte Präkursoren können für die lösungsbasierte Prozessierung von dielektrischen Schichten genutzt werden. In Untersuchungen von Wan-Gyu Lee [51] wird Kohlenstoff in silazanbasierten Präkursoren ein negativer Einfluss auf die Schichtbildung zugesprochen. In diesem Kapitel wird daher der Einfluss des Verhältnisses von C:N innerhalb eingesetzter Silazanpräkursoren auf physikalische Eigenschaften von hieraus hergestellten dielektrischen Schichten systematisch untersucht.

Zunächst werden fünf Silazanpräkursormischungen synthetisiert, indem Mischungen aus Dichlordimethylsilan und Trichlormethylsilan ammonolytisch werden. Durch Variation des Mischverhältnisses können Präkursoren mit systematisch ansteigendem C:N-Verhältnissen hergestellt werden. Entsprechend der eingesetzten Ammonolyseprodukte können die typischen Syntheseprodukte nachgewiesen werden. Für die Ammonolyse von reinem Dichlordimethylsilan waren dies die cyclischen Silazane HMCTS und OMCTS [70] und für die Ammonolyse von reinem Trichlormethylsilan das käfigartige Molekül HMSQ [79]. Außerdem können in den Synthesen neben diesen Hauptprodukten Derivate davon, sowie höhermolekulare Silazane nachgewiesen werden.

Aus den fünf Silazanpräkursormischungen (1) – (5) werden die jeweiligen dielektrischen Schichten (I) – (V) auf Siliziumsubstraten hergestellt. Während der Sauerstoffgehalt innerhalb der entstehenden Schichten kontinuierlich gesteigert werden kann, sinkt der Kohlenstoffgehalt der Schichten kontinuierlich. Die Oberflächen der Schichten weisen Inhomogenität auf, die mit sinkendem C:N-Verhältnis stetig sinkt. Die Schichtinhomogenitäten konnten als vulkanartige Materialaufwürfe identifiziert werden. Es wird vermutet, dass diese durch gasförmigen Materialaustritt und damit verbundene schichtinterne Materialumschichtungen entstehen.

Von Präkursor (1) bis Präkursor (5) stehen den dielektrischen Schichten mehr Si-N-Bindungen zur Verfügung. Je mehr Si-N-Bindungen im Präkursormaterial vorhanden sind, desto mehr sind die entstehenden Schichten untereinander vernetzt. Austretende Gase sorgen zwar auch in besser vernetzten Schichten für mechanischen Stress, können diese aber nicht irreversibel umschichten. Vermutlich können aufgrund dieser Zusammenhänge von Schicht (I) bis Schicht (V) Verbesserungen des Schichtbildes erreicht werden.

Die Brechungsindizes zeigten ein übereinstimmendes Muster. Der Silazanpräkursor mit dem niedrigsten C:N-Verhältnis zeigt den niedrigsten Brechungsindex, was auf eine erhöhte Schichtporosität schließen lässt.

Um festzustellen, ob sich die Optimierung der Schichtbildung auch auf die elektrischen Eigenschaften auswirkt, werden MIS-Strukturen hergestellt. Mittels IV-Messungen kann gezeigt werden, dass auch die elektrische Qualität durch Verbesserung der Rauigkeit und Porosität verbessert werden kann.

Zusammenfassend kann man die Zusammenhänge folgendermaßen beschreiben: Silazanpräkursormischungen mit niedrigem C:N-Verhältnis weisen verhältnismäßig viele Si-N-Si-Gruppen auf, über die das Material während der Filmbildung vernetzen kann. Dadurch entstehen hochvernetzte Filme mit vielen Si-O-Si-Gruppen und niedrigem C-Gehalt. Durch die hohe Vernetzung werden irreversible Umschichtungsprozesse beim Ausgasen von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und Lösungsmitteln unterdrückt, so dass Schichten mit niedriger Porosität und Rauigkeit resultieren. Diese geringen Rauigkeiten und Porositäten beeinflussen wiederum die elektrischen Isolationseigenschaften der Filme positiv. Silazanpräkursoren für dielektrische Filme sollten also ein möglichst niedriges C:N-Verhältnis aufweisen.

### 4.3 Ammonolyse von Tetrachlorsilanen

Als nachführender Schritt wird versucht, das C:N-Verhältnis der Präkursoren, beziehungsweise den schichtinternen C-Gehalt noch weiter zu verringern. Hierzu sollen, analog zu den in diesem Kapitel ammonolysierten Mischungen aus Dichlordimethylsilan und Trichlormethylsilan, Mischungen aus Trichlormethylsilan und Tetrachlorsilan ammonolysiert werden.

Diese Vorgehensweise erweist sich allerdings als problematisch. Ammonolysereaktionen von Dichlorsilanen und Trichlorsilanen führen meist zu Silazanen geringer Molmasse und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Nebenprodukt. Die Silazane aus diesen Reaktionen sind gut löslich und daher leicht vom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abtrennbar.

Ammonolysereaktionen von Tetrachlorsilanen hingegen führen zu Materialien, welche schwer löslich und somit nicht vom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abtrennbar sind. Silazane mit salzartigen Verunreinigungen können jedoch nicht als Präkursoren für dielektrische Schichten genutzt werden.

## 5 Ammonolyse von Trichlorsilanen

In Kapitel 4 wird deutlich, dass Silazanpräkursoren für hochwertige lösungsprozessierte dielektrische Schichten ein möglichst niedriges C:N-Verhältnis aufweisen sollen. Silazanpräkursoren mit verringertem C:N-Gehalt führen zu Schichten mit verringertem C-Gehalt und damit zu elektrisch dichteren Schichten.

Für das in Kapitel 4 untersuchte Eduktsystem aus Dichlordimethylsilan und Trichlormethylsilan zeigt sich, dass durch die Maximierung des Chlorgehaltes in den Ammonolyseprodukten ein verringertes C:N-Verhältnis in den Reaktionsprodukten erreicht werden kann. Dieser Optimierungsansatz ist allerdings, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, auf die Verwendung von maximal drei Chloratomen pro Siliziumatom beschränkt. Trichlormethylsilan ist also unter den untersuchten Chlormethylsilanen das Edukt, welches die besten Schichteigenschaften ermöglicht. Nicht bekannt sind hingegen die Schichteigenschaften von Schichten, welche auf Präkursoren basieren, die aus Trichlorsilanen mit anderen Resten synthetisiert worden sind.

In diesem Kapitel soll daher der synthetische Zugang zu Präkursoren gefunden werden, die andere Substituenten am Silizium tragen. Dies geschieht durch Ammonolyse von Trichlorsilanen mit H-, <sup>t</sup>Bu- und Phenylresten. Weiterhin wird untersucht, inwiefern ein alternativer Ligand am Silizium die Ammonolyseprodukte von Trichlorsilanen beeinflusst. Außerdem wird der Einfluss der Reaktionstemperatur analysiert.

Die Synthesen sowie die dazugehörige Analytik ist unterteilt in die Kapitel Ammonolyse von Trichlormethylsilan (5.1.), Trichlorphenylsilan (5.2.), Trichlortetriärbutylsilan (5.3.) und Trichlorsilan (5.4.). Besonderes Augenmerk gilt dabei dem C:N-Verhältnis. In Kapitel 5.5 werden die Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Fazit gezogen.

### 5.1. Ammonolyse von Trichlormethylsilan

#### Synthese

Um die Produkte der Ammonolyse von Trichlormethylsilan in Hexan untersuchen zu können, werden zwei Ammonolysen bei 0 °C und -60 °C durchgeführt, um die Syntheseprodukte (6) und (7) zu erhalten. Die Reaktionen finden unter Wärmeentwicklung und unter Ausfall weißen Feststoffes statt. Die Syntheseprodukte lassen sich in die Fraktionen hexanlösliche Syntheseprodukte (5/ 10) und unlösliche Restmaterialien (8/ 9) auftrennen. Die Ausbeuten belaufen sich nach Vakuumtrocknung bei etwa 200 mbar bei (5) auf etwa 15 % und bei (10) auf etwa 20%. Die Produkte (5/ 10) sind weiße pulverförmige Feststoffe. Die Restmaterialien (8/ 9) sind weiße Feststoffgemische, welche mit Wasser unter Freisetzung von NH<sub>3</sub> reagieren. Es handelt sich bei diesen Materialien wahrscheinlich um in Hexan unlösliche Silazane und Ammoniumchlorid.

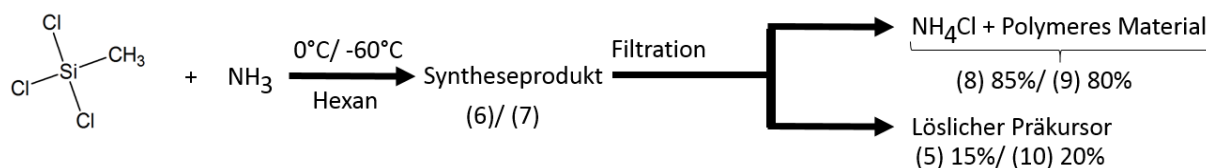


Abbildung 57. Durchgeführte Ammonolysereaktionen an Trichlormethylsilan.

### <sup>29</sup>Si Kernspinresonanzspektroskopie

Es werden <sup>29</sup>Si Kernspinresonanzmessungen zu den Präkursoren (5) und (10) durchgeführt. In Abb. 58 [a] und [b] sind die jeweiligen Spektren aufgeführt. Es kann jeweils ein Hauptpeak bei -23,8 ppm detektiert werden. Dieser wird dem käfigförmigen HMSQ zugeordnet [79]. Im Bereich von etwa -20,0 ppm – -27,0 ppm können beim Syntheseprodukt bei 0°C breite Signale und daher wahrscheinlich polymere Ammonolyseprodukte sowie weitere wenig intensive Produktpeaks detektiert werden. Aufgrund der Position dieser Peaks nahe des Signals des Silsesquiazans wird davon ausgegangen, dass diese aus Derivaten des Syntheseproduktes HMSQ resultieren. Die Entstehung der polymeren Bestandteile lässt sich durch Herabkühlen der Reaktionstemperatur auf -60 °C unterdrücken (Spektrum [b]). Dafür tauchen diskrete Molekülpeaks an den Positionen -21,0 ppm, -24,8 ppm und -25,1 ppm auf.

In Kapitel 4 konnten größere Schichtdicken mit Präkursoren mit erhöhtem Polymeranteil generiert werden. Reaktionsprodukt (5) erweist sich daher aufgrund erhöhtem Polymeranteil als das interessantere Material für die Lösungsprozessierung und wird detaillierter untersucht.

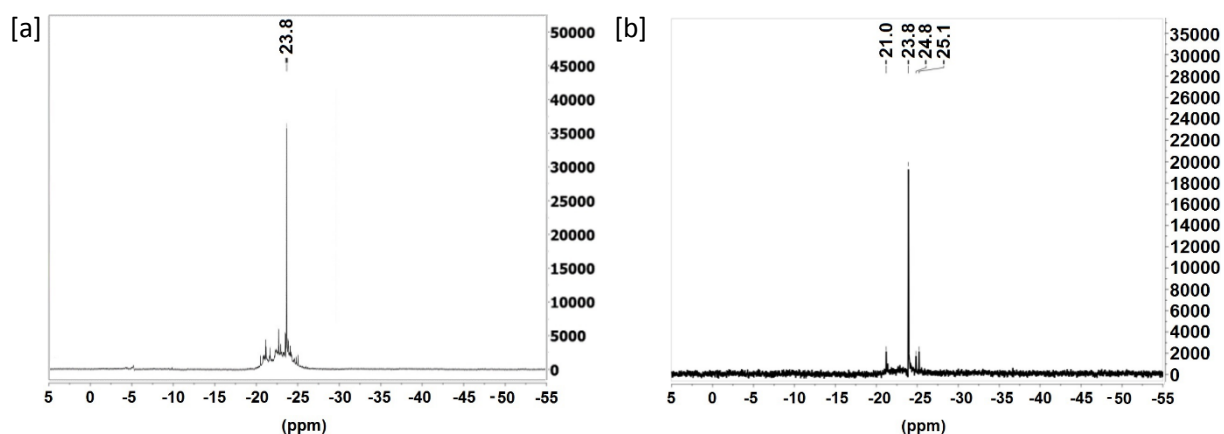


Abbildung 58. <sup>29</sup>Si NMR Spektren der Präkursormaterialien bei [a] 0°C (5) und bei [b] -60°C (10) (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, externer Si-Standard).

### Massenspektrometrie

In Abb. 59 ist das Massenspektrum zu Produkt (5) aufgeführt. Die <sup>29</sup>Si-NMR Untersuchungen des Ammonolyseproduktes aus Trichlormethylsilan bei 0°C zeigen HMSQ neben polymerem Material als Hauptkomponente. Das EI-Massenspektrum zeigt bei 394,2 ein Signal, welches mit der Molekularmasse von HMSQ mit der Summenformel Si<sub>6</sub>(NH)<sub>9</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> sowie einem angelagertem Wasserstoffion aus der Ionisierung übereinstimmt.

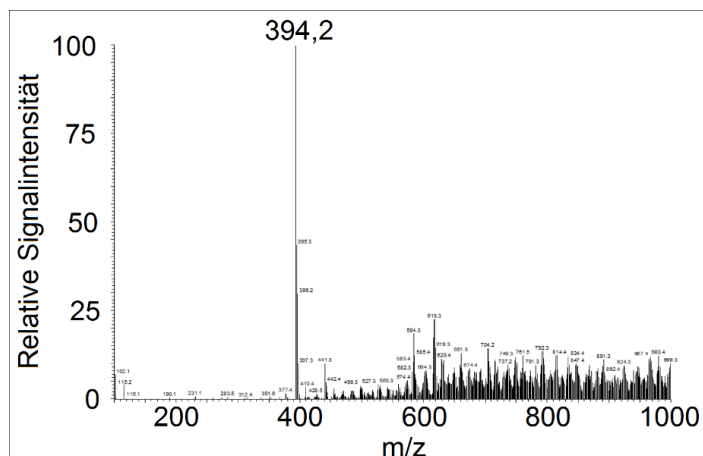


Abbildung 59. APCI-MS an Präkursor (5) (MS Ion Trap Bruker Daltonic Esquire 4000).

Interessant ist, dass diese Silazanspezies scheinbar so stabil ist, dass sie während der Untersuchung nicht in ihre Fragmente zerfällt. Das massenspektroskopisch ermittelte Isotopenmuster des Peaks korreliert mit dem theoretischen Isotopenmuster, welches in untenstehender Abb. 60 dargestellt ist. Die Verschiebung der Isotopenmuster um 1 g/mol lässt sich durch die Anlagerung eines Wasserstoffions während der APCI Ionisation erklären.

Des Weiteren kann im Masse- zu Ladungsbereich von etwa 550 bis 1000 eine breite Produktverteilung detektiert werden. Die Peaks in diesem Bereich werden vermuteten Derivaten des HMSQ zugeschrieben. Weitere Komponenten existieren wahrscheinlich in polymerer Form mit Molmassen größer 1000 g/mol oder sind mit der genutzten Technik nicht ionisierbar.

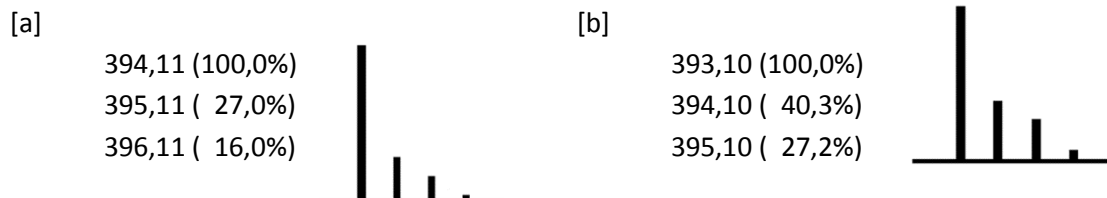


Abbildung 60. [a] Gemessenes Isotopenmuster und [b] theoretisches Isotopenmuster des HMSQs [b].

### Infrarotspektroskopische Analytik

In Abb. 61 ist das ATR-IR-Spektrum zu Ammonolyseprodukt (5) aufgeführt. Eine Übersicht der nachgewiesenen Infrarotschwingungen ist in Tabelle 8 gegeben. NMR- sowie massenspektroskopisch kann festgestellt werden, dass (5) aus HMSQ, Derivaten daraus und polymerem Material besteht. Infrarotspektroskopisch können typische Schwingungen dieser Silazanspezies detektiert werden.

Die Peaks bei  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$  und  $925\text{ cm}^{-1}$  lassen auf Schwingungen von sekundären Aminogruppen an Siliziumatomen schließen [94]. Primäre Aminogruppen würden zwei scharfe Absorptionsbanden um  $3335\text{ cm}^{-1}$  verursachen [94]. Sie können in Produkt (5) nicht nachgewiesen werden. Der Befund zeigt, dass es bei der Umsetzung von Trichlorsilan mit Ammoniak zu einer Ammonolyse der Si-Cl Bindungen der Eduktmoleküle und anschließender Kondensationsreaktion der entstehenden primären Aminogruppen hin zu sekundären Amminogruppen kommt.

Die Schwingungen bei  $2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $2895\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $1375\text{ cm}^{-1}$  entsprechen internen Schwingungen innerhalb von Methylgruppen. Schwingungen bei  $860\text{ cm}^{-1}$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$  und  $775\text{ cm}^{-1}$  können Schwingungen von Si-C Bindungen zugeordnet werden. Die Methylgruppen der Edukte liegen also auch nach der Umsetzung von Trichlorsilan mit Ammoniak als solche vor.

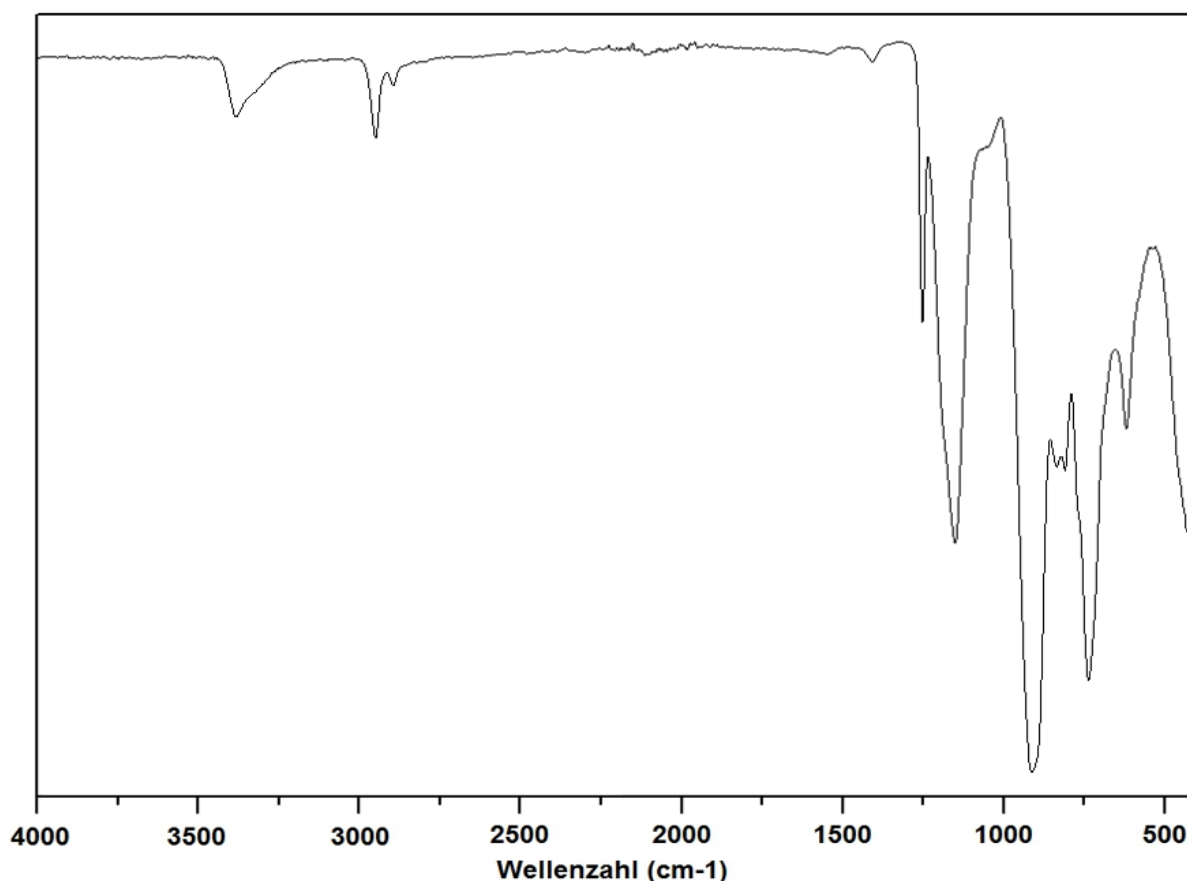


Abbildung 61. Infrarotspektrum des Ammonolyseproduktes (5) (Bruker, Alpha-P).

Die Gruppe um Roesky hat bei infrarotspektroskopischen Experimenten an HMSQ Signale bei  $3393\text{ cm}^{-1}$ ,  $1196\text{ cm}^{-1}$ ,  $1166\text{ cm}^{-1}$ ,  $949\text{ cm}^{-1}$ , detektieren können [79]. Diese Werte korrelieren gut mit den hier gefundenen Werten.

Detektierte Wellenzahl	Literatur Wellenzahl	Gruppe	Detektierte Wellenzahl	Literatur Wellenzahl	Gruppe
$3400\text{ cm}^{-1}$	$3390\text{ cm}^{-1}$	Si-(N-H)-Si (v)	$1150\text{ cm}^{-1}$	$1200 - 1150\text{ cm}^{-1}$	Si-(N-H)-Si
$2960\text{ cm}^{-1}$	$2960\text{ cm}^{-1}$	$\text{CH}_3$ ( $\nu_{\text{as}}$ )	$925\text{ cm}^{-1}$	$950 - 920\text{ cm}^{-1}$	Si-(N-H)-Si
$2895\text{ cm}^{-1}$	$2870\text{ cm}^{-1}$	$\text{CH}_3$ ( $\nu_{\text{as}}$ )	860	$865 - 750\text{ cm}^{-1}$	Si-C
$1450\text{ cm}^{-1}$	$1470 - 1400\text{ cm}^{-1}$	$\text{CH}_3$ ( $\delta_{\text{as}}$ )	840	$840 - 860\text{ cm}^{-1}$	Si-C
$1375\text{ cm}^{-1}$	$1390 - 1370\text{ cm}^{-1}$	$\text{CH}_3$ ( $\delta_{\text{as}}$ )	775	$750 - 775\text{ cm}^{-1}$	Si-C
$1250\text{ cm}^{-1}$	$1275 - 1245\text{ cm}^{-1}$	Si-( $\text{CH}_3$ )			

Tabelle 8. Detektierte infrarotaktive Schwingungen des Ammonolyseproduktes (5) [94] [95] [96] [97].

### Elementaranalytik

Elementaranalytisch können für Syntheseprodukt (5) die in Tabelle 9 festgestellten elementaren Massenteile für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor nachgewiesen werden. Mit leichten Abweichungen im Kohlenstoff- sowie im Stickstoffanteil entspricht die chemische Zusammensetzung von Syntheseprodukt (5) damit weitgehend der des HMSQ mit der Summenformel  $\text{Si}_6(\text{NH})_9(\text{CH}_3)_6$  bzw.  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NH})_{1,5}$ .



Element	Massenanteil Syntheseprodukt (5)	Massenanteil $\text{CH}_3\text{SiNH}_{1,5}$
Kohlenstoff	20,5 %	18,3 %
Wasserstoff	7,0 %	6,9 %
Stickstoff	26,5 %	32,0 %
Chlor	0,2 %	0,0 %

Tabelle 9. Elementaranalytik an Präkursor (5).

Die Abweichungen des Kohlenstoff- sowie des Stickstoffanteils können aus Kondensationsreaktionen von denkbaren sekundären Aminogruppen unter Eliminierung von Ammoniak hin zu tertiären Aminogruppen resultieren, welche das C:N-Verhältnis erhöhen können. Das Syntheseprodukt (5) hat somit ein C:N-Verhältnis von etwa 0,8.

### Fazit

Aus Trichlormethylsilan lassen sich über die beschriebenen Syntheseprozesse die Silazanmischpräkursoren (5) und (10) herstellen. Diese bestehen hauptsächlich aus HMSQ, Derivaten daraus sowie polymerem Material. Das Edukt Trichlormethylsilan folgt damit dem in Kapitel 2.3.2. beschriebenen Syntheseweg aus vollständiger Ammonolyse, anschließender vollständiger Kondensation und teilweise der Polymerisation.

Die Produktanteile können über die Temperatur beeinflusst werden. Höhere Reaktionstemperaturen führen zu vermehrter Polymer- und Derivatbildung. In Kapitel 4 konnten größere Schichtdicken mit Präkursoren mit erhöhtem Polymeranteil generiert werden. Reaktionsprodukt (5) erweist sich daher aufgrund des erhöhten Polymeranteils als das interessantere Material für die Lösungsprozessierung und wird detaillierter untersucht. Das Material weist ein C:N-Verhältnis von etwa 0,8 auf.

## 5.2. Ammonolyse von Trichlorphenylsilan

### Synthese

Die Ammonolyse von Trichlorphenylsilan wird bei 0 °C und -60 °C unter Wärmeentwicklung und unter Ausfall weißen Feststoffes durchgeführt. Es werden die Syntheseprodukte (11) und (12) erhalten (Abb. 62). Diese wurden in Hexan gelöst und über Filtration in die Fraktionen hexanlöslicher Präkursoren (15) für 0 °C und (16) für -60 °C und unlösliche Restmaterialien (13/ 14) aufgetrennt.

Nach Trocknung bei etwa 200 mbar belaufen sich die Ausbeuten bei (15) und (16) auf etwa 5 - 10 %. Die Syntheseprodukte (15/ 16) sind weißliche gelartige Stoffe. Die Restmaterialien (13/ 14) sind weiße Feststoffgemische, welche unter Freisetzung von  $\text{NH}_3$  mit Wasser reagieren. Vermutlich handelt es sich bei diesem Material um in Hexan unlösliche Silazane und Ammoniumchlorid.

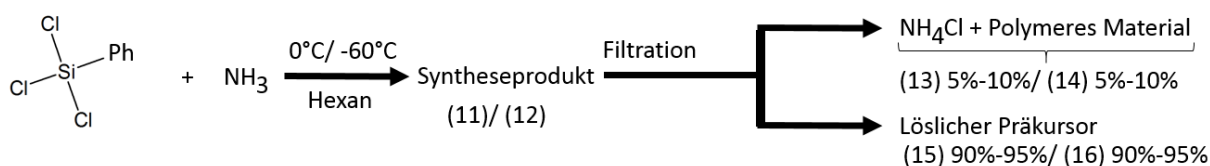
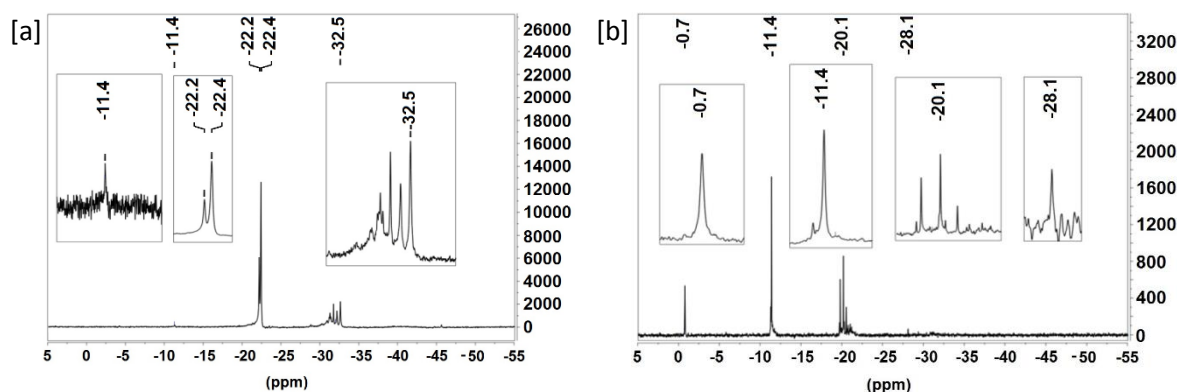


Abbildung 62. Durchgeführte Ammonolysereaktionen an Trichlorphenylsilan.

**$^{29}\text{Si}$  Kernspinresonanzspektroskopie**

**Abbildung 63.**  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektren der Präkursormaterialien bei [a]  $0^\circ\text{C}$  (15) und bei [b]  $-60^\circ\text{C}$  (16) (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , externer Si-Standard).

Es werden  $^{29}\text{Si}$  Kernspinresonanzspektren zu den Ammonolyseprodukten (15) und (16) aufgenommen. In Abb. 63 [a] und [b] sind die jeweiligen Spektren aufgeführt. In Spektrum [a] lässt sich das Edukt Trichlorphenylsilan ( $-0,7$  ppm) nicht mehr nachweisen. Es lässt sich dementsprechend bei  $0^\circ\text{C}$  vollständig mit Ammoniak umsetzen. Allerdings werden nicht alle Si-Cl Bindungen des Eduktes ammonolysiert. Die Siliziumpeaks der Reaktionsprodukte befinden sich in 3 Verschiebungsregimes. Diese Beobachtung kann auf Siliziumatome mit zwei Chloratomen und einer Aminogruppe in der näheren atomaren Umgebung (Bereich um  $-11,4$  ppm), auf Siliziumatome mit einem Chloratom und zwei Aminogruppen in der näheren atomaren Umgebung (Bereich um  $-20,0$  ppm) sowie auf vollständig ammonolysierte Siliziumatome mit keinen Chloratomen, dafür mit drei Aminogruppen in der näheren atomaren Umgebung (Bereich um  $-30,0$  ppm) zurückgeführt werden.

Eine systematische Verschiebung dieser Art ist ansonsten zum Beispiel bei der Reihe von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  (Tabelle 10) bekannt. Die Reihe kann als Beispiel herangezogen werden, da  $\text{RO}^-$  und  $\text{RNH}^-$  im Sinne des Grimmschen Hybridverschiebungssatzes vergleichbar sind.

Literaturwerte			Gemessene Werte		
	Cl	(OMe)	Verschiebung		
$\text{SiCl}_4$	4	0	$-18,0$ ppm	$\text{PhSiCl}_3$	3      0 $-0,7$ ppm
$\text{SiCl}_3(\text{OMe})_1$	3	1	$-36,1$ ppm	$\text{PhSiCl}_2(\text{NH}-)$	2      1      um $-11,4$ ppm
$\text{SiCl}_2(\text{OMe})_2$	2	2	$-52,6$ ppm	$\text{PhSiCl}(\text{NH}-)_2$	1      2      um $-20,0$ ppm
$\text{SiCl}(\text{OMe})_3$	1	3	$-66,6$ ppm	$\text{PhSi}(\text{NH}-)_3$	0      3      um $-30,0$ ppm
$\text{Si}(\text{OMe})_4$	0	4	$-79,5$ ppm		

**Tabelle 10.** Systematische chemische Verschiebungen von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  und von  $\text{PhSiCl}_3$  zu  $\text{PhSi}(\text{NHR})_3$  [97].

Bei Reduktion der Umsetzungstemperatur auf  $-60^\circ\text{C}$  ist die Ammonolyse der Si-Cl Bindungen des Trichlorphenylsilanes gehemmt [b]. So verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht in Richtung chlorhaltigerer Syntheseprodukte. Des Weiteren kann bei  $-60^\circ\text{C}$  verbliebenes Eduktmaterial bei  $-0,7$  ppm nachgewiesen werden. Vollständig ammonolysierte Siliziumatome sind bei  $-28,1$  ppm lediglich noch im Spurenbereich sichtbar. Um die Reaktion des Trichlorphenylsilan mit Ammoniak zu Reaktionsprodukten in drei Verschiebungsregimes genauer zu verstehen, wurde Ammonolyseprodukt (16) genauer untersucht.

## Massenspektrometrie

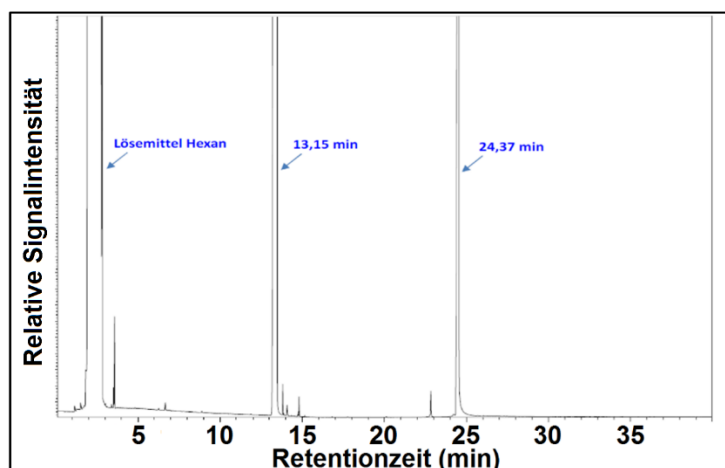


Abbildung 64. Chromatogramm des Ammonolyseprodukt (16).

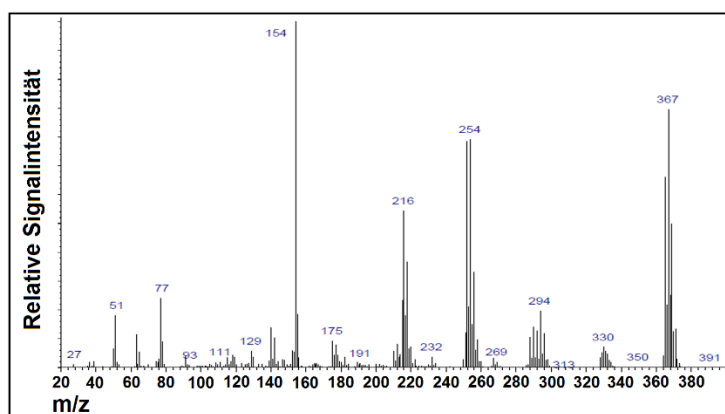


Abbildung 65. GC-EI-MS der Produktfraktion aus Ammonolyseprodukt (16), welche bei einer Retentionszeit von 24,37 Minuten im Chromatogramm zu erkennen war (Agilent MSD 5973).

Das Ammonolyseprodukt (16) wird in Hexan verdünnt und mittels GC-MS vermessen. Das gemessene Gaschromatogramm ist in Abb. 63 aufgeführt. In diesem können drei Hauptfraktionen detektiert werden. Das genutzte Lösungsmittel Hexan erscheint bei 2,12 min und das Eduktmaterial Trichlorphenylsilan bei 13,15 min. Außerdem wird eine Produktfraktion bei einer Retentionszeit von 24,37 min detektiert.

Das Massenspektrum der Produktfraktion ist in Abb. 64 zu sehen. Hierin lässt sich bei einem Masse- zu Ladungsverhältnisses von 366,92 ein Peak ausmachen, der aufgrund seiner Feinstruktur der Silanzspezies Bis(dichlorphenylsilyl)amin mit der Summenformel  $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{NHPH}_2$  zugeordnet werden kann (Abb. 65). Scheinbar reagieren die Edukte nach einmaliger Umsetzung der Si-Cl-Bindungen mit  $\text{NH}_3$  und Bildung des primären Amines zu Dimeren ab, welche sterisch und/ oder energetisch stabilisiert sind.

Auch Fragmente dieses Moleküls konnten im Massenspektrum nachgewiesen werden. So lassen sich die Bruchstücke  $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{NHPH}_2$  bei 330,  $\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{NHPH}_2$  bei 294,  $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{NHPH}$  bei 254,  $\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{NHPH}$  bei 216,  $\text{SiCl}_2\text{Ph}$  bei 175 und  $\text{SiClNHPH}$  bei 154 erkennen.

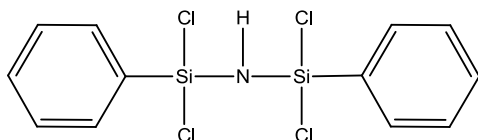


Abbildung 66. Strukturformel des Bis(dichlorphenylsilyl)amines.

Das Isotopenmuster des Peaks bei 366,92 (Abb. 66 [b]) korreliert mit den theoretisch berechneten Werten (Abb. 66 [a]) für Bis(dichlorphenylsilyl)amin (Abb. 65). Obwohl die Ammonolyse von Trichlorphenylsilan in der Literatur [81] beschrieben ist, sind das Bis(dichlorphenylsilyl)amin und die massenspektroskopisch detektierten Bruchstücke bisher noch nicht beschrieben worden. Als Syntheseprodukt der Ammonolyse von Trichlorphenylsilan wird in diesem Artikel ein sechsgliedriges ringförmiges Silazan mit drei primären Aminogruppen beschrieben (siehe Abb. 24). Allerdings muss erwähnt werden, dass der Reaktion hier eine stöchiometrische Menge Natrium zugesetzt wurde.

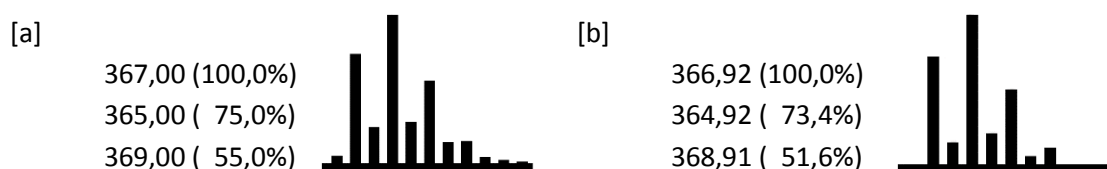


Abbildung 67. [a] Theoretisches Isotopenmuster des Bis(dichlorphenylsilyl)amines und [b] gemessenes Isotopenmuster.

Die Isolierung des Materials über destillative Trennung erweist sich als nicht realisierbar. Bei etwa 1 bar geht Ammonolyseprodukt (16) bei 200°C komplett in die Gasphase über. Eine Trennung des Bis(dichlorphenylsilyl)amin vom Edukt über verschiedene Siedepunkte ist nicht möglich. Auch der Versuch einer präparativen gaschromatographischen Auftrennung des Ammonolyseproduktes (16) führte, wahrscheinlich aufgrund von Polykondensation des Materials, nicht zum gewünschten Erfolg.

### Infrarotspektroskopische Analytik

In Abb. 68 ist das ATR-IR-Spektrum des Ammonolyseprodukt (16) dargestellt. Eine Übersicht der nachgewiesenen Infrarotschwingungen ist in Tabelle 11 gegeben.

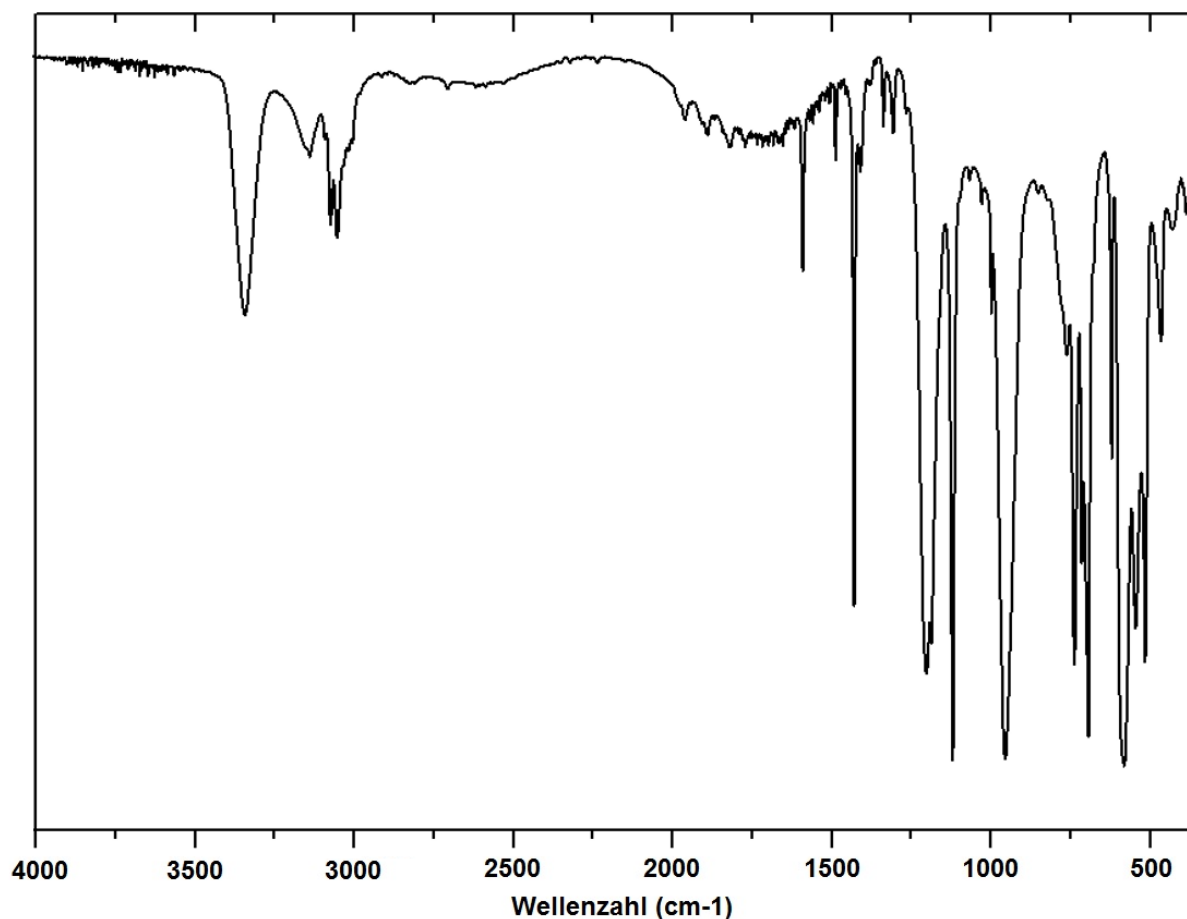


Abbildung 68. Infrarotspektrum des Ammonolyseproduktes (16) (Bruker, Alpha-P).

Detektierte Wellenzahl	Literatur Wellenzahl	Gruppe	Detektierte Wellenzahl	Literatur Wellenzahl	Gruppe
3390 cm <sup>-1</sup>	3390 cm <sup>-1</sup>	Si-(N-H)-Si (v)	1200 cm <sup>-1</sup>	1200 - 1150 cm <sup>-1</sup>	Si-(N-H)-Si
3075 cm <sup>-1</sup>	3100 - 3000	CH (v Aromat)	1110 cm <sup>-1</sup>	1110 cm <sup>-1</sup>	Si-Ph
3050 cm <sup>-1</sup>	3100 - 3000	CH (v Aromat)	1000 cm <sup>-1</sup>	1030 cm <sup>-1</sup>	Si-Ph
1950 - 1750 cm <sup>-1</sup>	2000 - 1700 cm <sup>-1</sup>	(C-H) (δ 5 H Atome)	950 cm <sup>-1</sup>	950 - 920 cm <sup>-1</sup>	Si-(N-H)-Si (v)
1600 cm <sup>-1</sup>	1600 - 1590 cm <sup>-1</sup>	Si-Ph	750 cm <sup>-1</sup>	770 - 735 cm <sup>-1</sup>	(C-H) (δ 5 H Atome)
1475 cm <sup>-1</sup>	1480 - 1350 cm <sup>-1</sup>	(CH) (δ)	690 cm <sup>-1</sup>	710 - 685 cm <sup>-1</sup>	(C-H) (δ 5 H Atome)
1425 cm <sup>-1</sup>	1430 cm <sup>-1</sup>	Si-Ph		625 - 425 cm <sup>-1</sup>	Si-Cl

Tabelle 11. Detektierte Infrarotaktive Schwingungen des Ammonolyseproduktes (16) [94] [95] [96] [97].

Die Absorptionen bei 3390 cm<sup>-1</sup>, 1200 cm<sup>-1</sup> und 950 cm<sup>-1</sup> lassen auf sekundäre Aminogruppen schließen. Absorptionsbanden bei 3335 cm<sup>-1</sup> sind nicht vorhanden, so dass die Existenz von primären Aminogruppen ausgeschlossen werden kann. Es wird daher davon ausgegangen, dass es bei der Umsetzung von Trichlorsilan mit Ammoniak zu einer Ammonolyse der Si-Cl Bindungen der Eduktmoleküle und anschließender Kondensation aller entstehenden primären Aminogruppen zu sekundären Aminogruppen kommt.

Die Signale bei  $3075\text{ cm}^{-1}$ ,  $3050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1475\text{ cm}^{-1}$  und  $1425\text{ cm}^{-1}$  entsprechen Gerüstschwingungen des aromatischen Systems, welches an den Siliziumatomen gebunden ist. Die Peaks bei  $750\text{ cm}^{-1}$  und  $690\text{ cm}^{-1}$  resultieren aus Schwingungen der Wasserstoffatome im aromatischen System.

Im Bereich von  $625\text{ cm}^{-1}$  -  $425\text{ cm}^{-1}$  lassen sich Absorptionen erkennen, welche wahrscheinlich Si-Cl Schwingungen zugeordnet werden können. Die zweifelsfreie Zuweisung der Schwingungen ist in diesen Regimes allerdings nicht möglich.

### Elementaranalytik

Elementaranalytisch können für Syntheseprodukt (16) die in Tabelle 12 festgestellten elementaren Massenanteile für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor nachgewiesen werden. Bei vollständiger Ammonolyse, sowie anschließenden Kondensationsreaktionen der entstehenden primären Aminogruppen, zu verknüpfenden sekundären Aminogruppen, würden Syntheseprodukte mit der elementaren Summenformel von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{NH})_{1,5}]_n$  entstehen. Wie jedoch gezeigt wurde, findet keine vollständige Ammonolyse statt. Es entsteht beispielsweise das Bis(dichlorphenylsilyl)amin. Nicht alle Si-Cl Bindungen des Eduktes können in der Ammonolyse umgesetzt werden und es bleiben zwei Si-Cl-Bindungen erhalten. Diese Beobachtungen können den stark erhöhten Chlorgehalt, sowie den verringerten Stickstoffgehalt des Produktes (16) gegenüber dem vollständig umgesetzten Material erklären.

Element	Massenanteil Produkt (16)	Massenanteil $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{NH})_{1,5}$	Massenanteil $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Si})_2\text{NH}$
Kohlenstoff	40,1 %	56,4 %	9,9 %
Wasserstoff	3,0 %	5,1 %	2,9 %
Stickstoff	3,6 %	16,5 %	5,8 %
Chlor	32,0 %	0,0 %	58,3 %

**Tabelle 12. Elementaranalytik an Präkursor (16).**

Diese Ergebnisse sind in Betracht auf den Einsatz des Materials als Präkursor für dielektrische Schichten kritisch zu sehen. Chloridionen innerhalb dielektrischer Schichten können zu Leckströmen führen, so dass Präkursoren einen geringen Chlorgehalt aufweisen sollten. Des Weiteren sollten sie ein niedriges C:N-Verhältnis aufweisen. Der Mischpräkursor (16) weist einen sehr hohen Chlorgehalt von 32,0 Massen %, ein hohes C:N-Verhältnis von 11,1 und schon bei relativ niedrigen Temperaturen Flüchtigkeit auf. Er ist damit eher ungeeignet, um als Präkursor für die Lösungsprozessierung dielektrischer Schichten zu dienen.

### Fazit

Aus Trichlorphenylsilan lassen sich über die beschriebenen Syntheseprozesse die Silazanmischprodukte (15) und (16) herstellen. Diese bestehen, je nach Umsetzungstemperatur, aus Eduktresten und den Kondensationsprodukten einmal, zweimal und vollständig ammonolyzierter Edukte.

Der jeweilige Ammonolysegrad kann über die Temperatur beeinflusst werden. Höhere Reaktionstemperaturen führen zu vollständigerer Ammonolyse und anschließenden Kondensationsreaktionen. Bei geringeren Reaktionstemperaturen sind die Ammonolysereaktionen eher gehemmt.

Die Silanzspezies Bis(dichlorphenylsilyl)amin, welche das Reaktionsprodukt aus der einfachen Ammonolyse und anschließender Kondensationsreaktion von Trichlorphenylsilan ist, konnte im Zuge der Analysen das erste Mal beschrieben, allerdings leider nicht in reiner Form isoliert werden. Die Existenz dieser Spezies im Syntheseprodukt (16) zeigt, dass Si-Cl Bindungen der Edukte nicht zwingend bei Kontakt mit  $\text{NH}_3$  abreagieren.

### 5.3. Ammonolyse von Trichlortertiärbutylsilan

#### Synthese

Auch die Reaktion von Trichlortertiärbutylsilan mit Ammoniak bei 0 °C und -60 °C wurde untersucht. Zunächst entstanden die zwei Syntheseprodukte (17) und (18) (Abb. 69). Die Reaktionen finden unter Wärmeentwicklung und unter Fällung eines weißen Feststoffes statt. Auch die Syntheseprodukte aus Trichlortertiärbutylsilan lassen sich in die hexanlöslichen Fraktionen (21), (22) und in die unlöslichen Restmaterialien (19/ 20) auftrennen. Die Ausbeuten belaufen sich nach Trocknung bei etwa 200 mbar bei (21) und (22) auf etwa 20 %. Sie sind weißlich transparente hochviskose Gele. Die Restmaterialien (19/ 20) sind weiße Feststoffgemische, welche unter Freisetzung von  $\text{NH}_3$  mit Wasser reagieren. Vermutlich handelt es sich bei diesen Materialien um in Hexan unlösliche Silazane und Ammoniumchlorid.

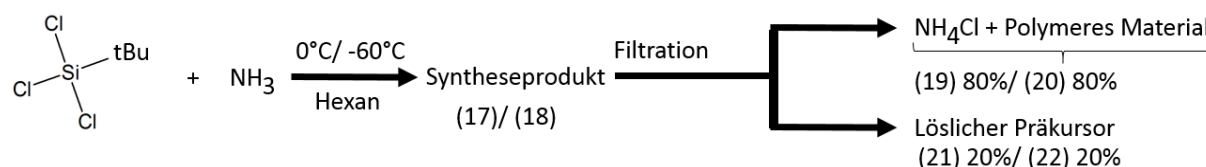


Abbildung 69. Durchgeführte Ammonolysereaktionen an Trichlortertiärbutylsilan.

#### <sup>29</sup>Si Kernspinresonanzspektroskopie

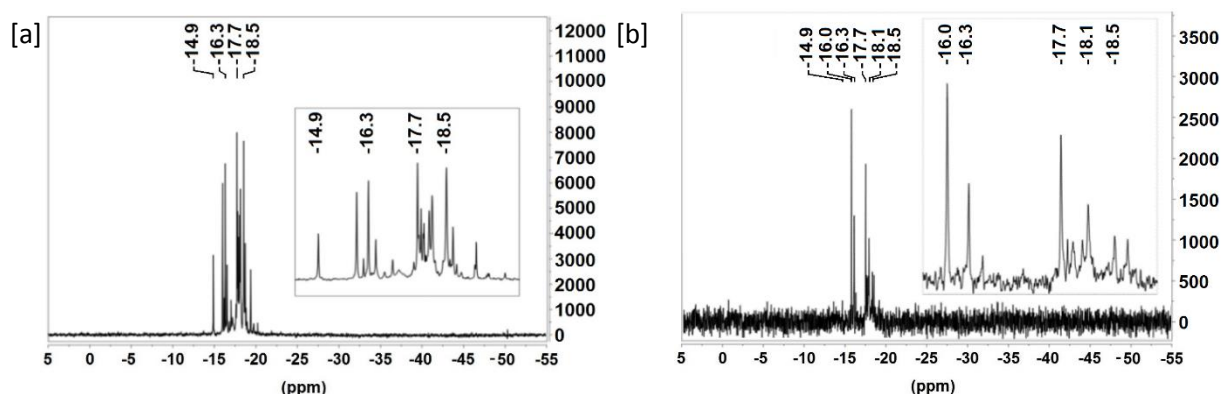


Abbildung 70. <sup>29</sup>Si NMR Spektren der Präkursormaterialien bei [a] 0°C (21) und [b] bei -60°C (22) (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, externer Si-Standard).

Es werden <sup>29</sup>Si Kernspinresonanzspektren an den Ammonolyseprodukten (21) und (22) aufgenommen (Abb. 70 [a] und [b]). Die Spektren sind relativ komplex. Im Bereich von 14,9 ppm bis 18,5 ppm lassen sich reproduzierbar Peaks an gleichbleibenden Positionen detektieren. Es lässt sich allerdings der Trend erkennen, dass die Peaks bei geringerer Temperatur intensiver in weniger negativen Verschiebungsregimes auftreten. Dies kann wahrscheinlich, wie schon im Falle des

Trichlorphenylsilanes, darauf zurückgeführt werden, dass die Ammonolyse der Si-Cl Bindungen des Trichlorphenylsilanes bei tiefen Temperaturen gehemmt ist. Unvollständig abgelaufene Ammonolysereaktionen erhöhen das C:N-Verhältnis des Präkursors. Syntheseprodukt (21) wurde detaillierter untersucht, da hier vollständigere Reaktion und damit das niedrigere C:N-Verhältnis vermutet wird.

### Massenspektrometrie

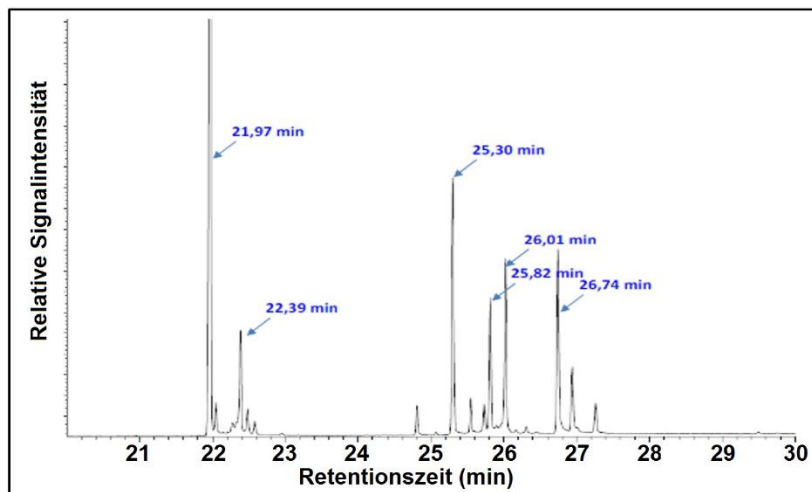


Abbildung 71. Chromatogramm des Ammonolyseproduktes (21).

Retentionszeit/ min	Molmasse in g/ mol	Chloratome
21,97	≥ 605	3
22,39	≥ 366	1
25,30	≥ 490	3
25,82	≥ 451	3
26,02	≥ 556	2
26,75	≥ 608	1

Tabelle 13. GC-EI-MS Ergebnisse des Ammonolyseproduktes (21) mit Anzahl der Chloratome, abgeleitet aus den Isotopenmustern (Agilent MSD 5973).

Am Ammonolyseprodukt aus Trichlortertiärbutylsilan werden GC-MS Messungen durchgeführt. Das Chromatogramm des Materials ist in Abb. 71 aufgeführt. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR Untersuchungen des Ammonolyseproduktes aus Trichlortertiärbutylsilan zeigen relativ komplexe Spektren. Entsprechend komplex fiel auch die chromatographisch aufgetrennte massenspektroskopische Analytik aus. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sei daher an dieser Stelle für das Chromatogramm nur das Zeitfenster von 20 Minuten bis 30 Minuten dargestellt. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse der jeweiligen Hauptproduktpeaks sind in tabellarischer Form in Tabelle 13 gegeben. Die Isotopenmuster der jeweiligen Hauptproduktpeaks weisen auf chlorhaltige Syntheseprodukte hin.



In Kapitel 2.3.2. werden für die Ammonolyse von Trichlorsilanen Produkte aufgeführt, welchen vollständige Ammonolyse aller Chlorliganden der Edukte vorausgeht. In diesem Kapitel lassen sich Siliziumspezies mit unterschiedlich vielen verbleibenden Chlorresten detektieren. Entsprechend dieser Entdeckung liegt während der Synthese von Syntheseprodukt (21) eine vermehrte Anzahl verschiedener Silazanspezies für potentielle Kondensationsreaktionen vor und es können mehr verschiedene resultierende Silazanspezies entstehen.

### Infrarotspektroskopische Analytik

In Abb. 71 ist das gemessene ATR-IR-Spektrum für das Ammonolyseprodukt aus Trichlortertiärbutylsilan bei 0°C aufgeführt. Eine Übersicht der nachgewiesenen Infrarotschwingungen ist in Tabelle 14 gegeben. Die Signale bei  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1200\text{ cm}^{-1}$  und  $910\text{ cm}^{-1}$  lassen auf sekundäre Aminogruppen schließen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Si-Cl Bindungen der Edukte ammonolysiert werden und in Kondensationsreaktionen weiterreagieren.

Des Weiteren können die Absorptionen bei  $3120\text{ cm}^{-1}$  und  $3050\text{ cm}^{-1}$  primären Aminogruppen zugewiesen werden. Wahrscheinlich haben die sterisch anspruchsvolleren  $^t\text{Bu}$ -Gruppen weiterführende Kondensationsreaktionen zu höheren Aminen verhindert. Interessant ist, dass die Schwingungsbanden der primären Aminogruppen weit zu energetisch niedrigeren Energien verschoben sind. Bindungen  $\text{sp}^3$  hybridisierter Stickstoffatome zu Wasserstoffatomen, wie man sie zum Beispiel in Ammoniak oder Methylamin vorfinden kann, lassen sich bei etwa  $3300\text{ cm}^{-1}$  bis  $3400\text{ cm}^{-1}$  zur Schwingung anregen. Ist es den Stickstoffatomen möglich Elektronendichte des freien Elektronenpaares in Siliziumatome, welche in negativ hyperkonjugierter Wechselwirkung stehen, zu verschieben erhöht sich der s-Charakter der N-H Bindungen. Die Bindungslänge dieser Bindungen verringert sich und es wird Infrarotstrahlung höherer Wellenzahlen benötigt, um die N-H Bindungen zur Schwingung anzuregen. Dementsprechend würde man für N-H Schwingungen von an Silizium gebundenen primären Aminogruppen im Normalfall zwei zu höheren Wellenzahlen verschobene Absorptionsbanden zwischen  $3390\text{ cm}^{-1}$  bis  $3500\text{ cm}^{-1}$  erwarten (Tabelle 15).

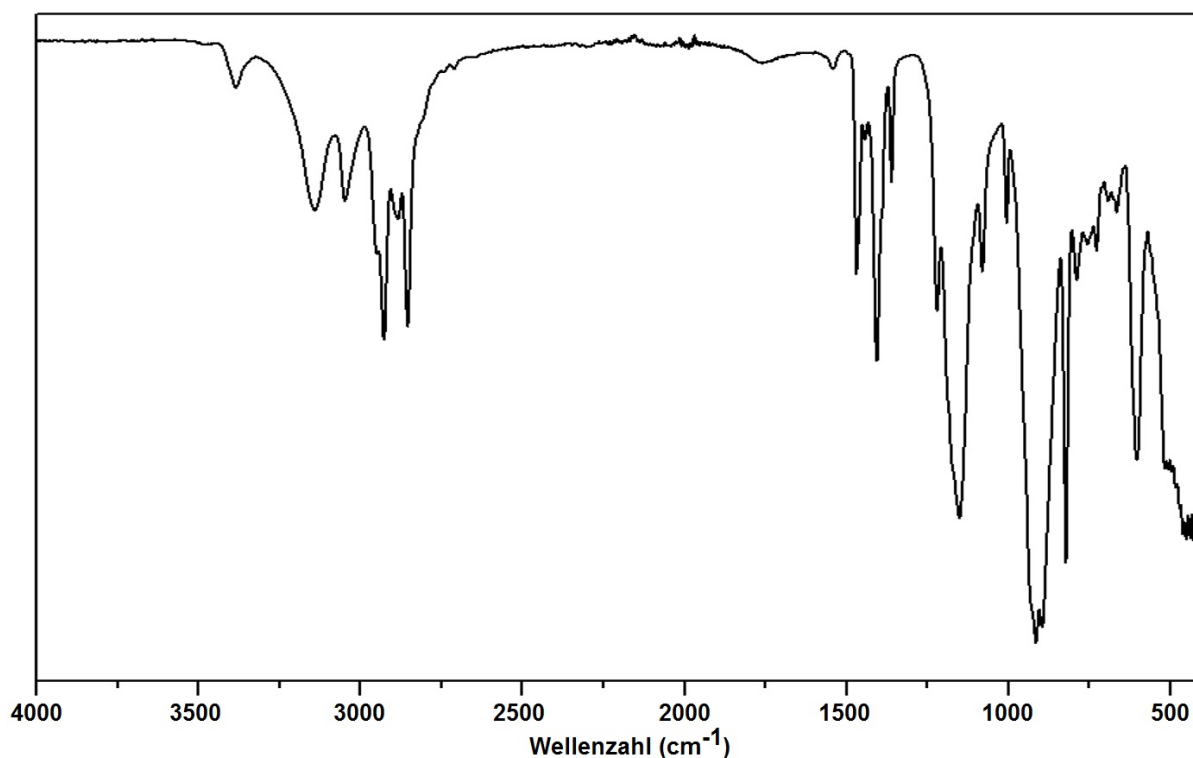


Abbildung 72. Infrarotspektrum des Ammonolyseproduktes (21) (Bruker, Alpha-P).

Detektierte Wellenzahl	Literatur Wellenzahl	Gruppe	Detektierte Wellenzahl	Literatur Wellenzahl	Gruppe
3400 cm <sup>-1</sup>	3390 cm <sup>-1</sup>	Si-(N-H)-Si (v)	1400 cm <sup>-1</sup>	1400 - 1350 cm <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
3120 cm <sup>-1</sup>	3500 - 3390 cm <sup>-1</sup>	Si-NH <sub>2</sub> (v <sub>as</sub> )	1350 cm <sup>-1</sup>	1400 - 1350 cm <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
3050 cm <sup>-1</sup>	3500 - 3390 cm <sup>-1</sup>	Si-NH <sub>2</sub> (v <sub>s</sub> )	1200 cm <sup>-1</sup>	1200 - 1150 cm <sup>-1</sup>	Si-(N-H)-Si(v)
2910 cm <sup>-1</sup>	3000 - 2810 cm <sup>-1</sup>	Si-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) (v <sub>as</sub> )	1125 cm <sup>-1</sup>	1140 - 1100 cm <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
2850 cm <sup>-1</sup>	3000 - 2810 cm <sup>-1</sup>	Si-(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) (v <sub>s</sub> )	1075 cm <sup>-1</sup>	1075 - 1050 cm <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
1475 cm <sup>-1</sup>	1550 - 1540 cm <sup>-1</sup>	Si-NH <sub>2</sub> (δ <sub>as</sub> )	910 cm <sup>-1</sup>	950 - 920 cm <sup>-1</sup>	Si-(N-H)-Si (v)

Tabelle 14. Detektierte Infrarotaktive Schwingungen des Ammonolyseproduktes (21) [94] [95] [96] [97].

Primäre Aminogruppe in Molekül	N-H <sub>2</sub> Schwingungsbereich
primäre Aminogruppen in H-NH <sub>2</sub>	3320 cm <sup>-1</sup> [97]
primäre Aminogruppen in Me-NH <sub>2</sub>	3380 cm <sup>-1</sup> [97]
primäre Aminogruppen in Ph-NH <sub>2</sub>	3400 cm <sup>-1</sup> + 3500 cm <sup>-1</sup> [97]
primäre Aminogruppen in R <sub>2</sub> Si-NH <sub>2</sub>	2 Schwingungen bei 3500 cm <sup>-1</sup> - 3390 cm <sup>-1</sup> [94]
primäre Aminogruppen in (21) (R <sub>2</sub> Si-NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	3120 cm <sup>-1</sup> - 3050 cm <sup>-1</sup> [diese Arbeit]

Tabelle 15. Literaturwerte für Anregungsbereiche von N-H Bindungen unterschiedlich ausgeprägten s-Charakters [94] [97].

Für die Schwingungsbanden der primären Aminogruppen lässt sich allerdings feststellen, dass diese mit Schwingungen bei 3120 cm<sup>-1</sup> und 3050 cm<sup>-1</sup> weit zu energetisch niedrigeren Energien verschoben sind. Eine mögliche Erklärung hierfür kann sein, dass sich während der Aminolyse des Trichlortertiärbutyilsilanes ionische HCl haltige Komplexe gebildet haben. Der Stickstoff ist in diesen Systemen nicht sp<sup>2</sup> sondern sp<sup>3</sup> hybridisiert. Der p-Charakter der N-H Bindungen und damit die Bindungslänge dieser Bindungen erhöht sich und es wird Infrarotstrahlung niedrigerer Wellenzahlen benötigt um die N-H Bindungen zur Schwingung anzuregen.

Typische Schwingungen für Si-(<sup>t</sup>Bu) lassen sich bei 2910 cm<sup>-1</sup> und 2850 cm<sup>-1</sup> nachweisen. Weitere Schwingungen innerhalb der <sup>t</sup>Bu-Reste lassen sich bei 1125 cm<sup>-1</sup>, 1075 cm<sup>-1</sup> und bei 1000 cm<sup>-1</sup> erkennen. Bei 1400 cm<sup>-1</sup> sowie 1350 cm<sup>-1</sup> tauchen Schwingungen von CH<sub>3</sub> Gruppen auf. Aufgrund dieser Befunde lässt sich festhalten, dass die am Silizium des Eduktes Trichlortertiärbutyilsilan gebundenen <sup>t</sup>Bu-Reste auch im Syntheseprodukt (21) an den Siliziumatomen gebunden bleiben.

### Kristallografische Analytik

Ein Teil des Syntheseproduktes (21) wurde umkristallisiert, indem 1 g des Materials in 5 ml Hexan gelöst wurde und das Lösungsmittel anschließend langsam in der Glovebox abgedampft wurde. In Abb. 73 sind optische Mikroskopaufnahmen von Kristallen dieses Materials gezeigt. Allerdings muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass durch die beschriebene Kristallisationsmethode Kristalle entstanden sind, die qualitativ nicht einwandfrei sind und damit die kristallografischen Analyseergebnisse mit einer Unsicherheit zu betrachten sind. Alternativ wurden Kristalle über langsame Sublimation hergestellt. Die Qualität der Kristalle konnte durch diese Technik aber nicht verbessert werden.

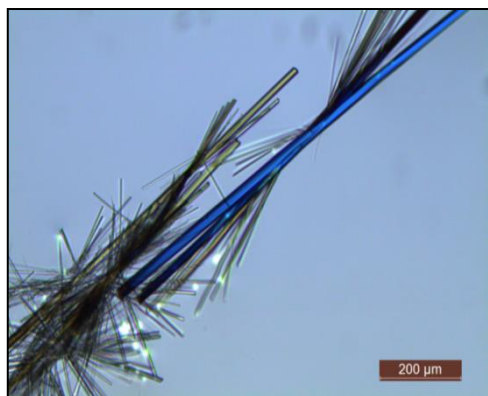


Abbildung 73. Kristalle des Tertiärbutylsilan Mischpräkursors mit charakteristischer Stäbchenform.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse an den stäbchenförmigen Kristallen ist in Abb. 73 dargestellt. Es kann nachgewiesen werden, dass in der kristallisierten Materialfraktion des Syntheseproduktes (21) freie Chloridionen in Molekülverbunden eingeschlossen sind. Die Molekülverbunde setzen sich aus vier Teilstücken zusammen. Diese bestehen aus alternierenden sechsgliedrigen Si-N-Ringen. An jedem der drei Siliziumatome befinden sich jeweils eine syn-planar gerichtete <sup>t</sup>Bu-Gruppe und eine dazu anti ausgerichtete primäre Aminogruppe. An den drei primären Aminogruppen koordiniert sich ein H<sup>+</sup>-Ion. Als Gegenladung zu dem gebundenen H<sup>+</sup> Ion fugiert ein Cl<sup>-</sup> Ion. Auf diese Weise bildet sich ein Onium-Komplex [a] [b]. Die koordinierten H<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen an den primären Aminogruppen bestätigen die Vermutungen zu den festgestellten infrarotspektroskopischen Anregungsenergien, welche zu geringeren Energien verschoben sind.

Aus vier dieser Teilgruppierungen setzt sich der Gesamtmolekülverbund [c] zusammen. Die <sup>t</sup>Bu-Gruppen in dieser sind aus dem Molekülverband nach außen gerichtet, die Chloridionen sind jeweils in den Molekülverbund herein gerichtet. Auf diesem Wege bilden sich sterisch und energetisch stabilisierte Molekularverbände aus.

Primäre Aminogruppen können allerdings weder bei der Ammonolyse von Trichlormethylsilan noch bei der von Trichlorphenylsilan beobachtet werden. Die Molekülverbunde, welche primäre Aminogruppen aufweisen, können also nur bei der Ammonolyse von Trichlortertiärbutylsilan stabilisiert werden. Zurückgeführt werden kann dies wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch der <sup>t</sup>Bu-Gruppen.

Wahrscheinlich sind diese Molekülverbunde Zwischenstufen, welche bei der Umsetzung von Trichlorsilanen mit Ammoniak immer durchlaufen werden. Durch ein geeignetes Ligandensystem kann diese Zwischenstufen stabilisiert werden.

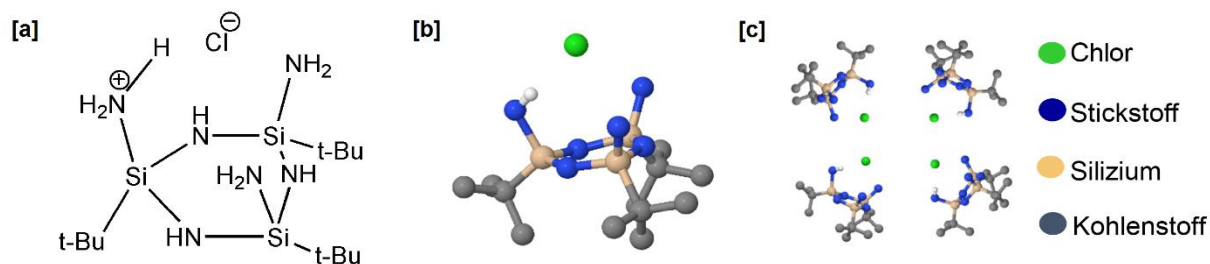


Abbildung 74. [a] Valenzstrichformel des Onium-Komplexes, [b] Kugel-Stab-Modell des Onium-Komplexes sowie [c] Kugel-Stab-Modell des Gesamtmolekularverbundes.

### Thermogravimetrische Analytik

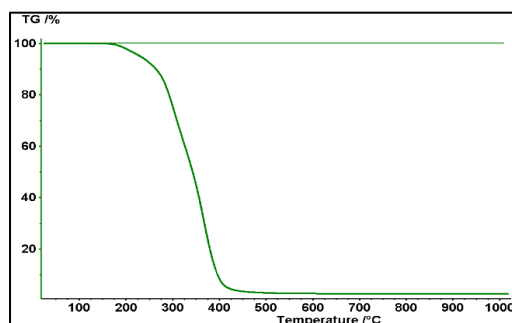


Abbildung 75. Thermogravimetrische Analytik mit 5°C/ min an Präkursorgemisch (21).

In Abb. 75 ist das Ergebnis der thermogravimetrischen Analytik des Syntheseproduktes (21) gegeben. Das Material ist bis etwa 180°C thermisch stabil und nicht flüchtig. Ab dieser Temperatur beginnt überraschenderweise die Sublimation des Materials. Über Sublimationstechniken lässt sich das Material allerdings nicht auftrennen, was NMR-analytisch gezeigt werden kann.

Syntheseprodukt (21) wurde als Präkursormaterial für die Lösungsprozessierung dielektrischer Schichten synthetisiert. Die Sublimierbarkeit des Materials macht es möglich, das Material alternativ über CVD-Beschichtungsprozesse zu dielektrischen Schichten umzusetzen.

### Elementaranalytik

Elementaranalytisch können für Syntheseprodukt (21) die in Tabelle 16 festgestellten elementaren Massenanteile für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Chlor nachgewiesen werden. Bei vollständiger Ammonolyse, sowie anschließenden Kondensationsreaktionen der entstehenden primären Aminogruppen zu verknüpfenden sekundären Aminogruppen würden Syntheseprodukte mit der Summenformel von  $C_4H_9Si(NH)_{1,5}$  entstehen. Allerdings kann (wie oben beschrieben) massenspektroskopisch festgestellt werden, dass Syntheseprodukt (21) chlorhaltige Moleküle beinhaltet. Des Weiteren können in diesem der chlorhaltige Onium-Komplex  $(C_4H_9)_3(Si_3N_3)(NH_2)_3 \cdot HCl$  stabilisiert werden. Die Tatsache, dass nicht nur vollständig ammonolytierte und kondensierte Syntheseprodukte entstehen, erklärt die variierenden elementaranalytischen Messwerte des Produktes (21) gegenüber dem vollständig umgesetzten Material. Der Mischpräkursor weist Chlor mit einen Massengehalt von 17,0 und ein C:N-Verhältnis von 4,3 auf.

Element	Massenanteil Syntheseprodukt (21)	Massenanteil $C_4H_9Si(NH)_{1,5}$	Massenanteil $(C_4H_9)_3(Si_3N_3)(NH_2)_3 \cdot HCl$
Kohlenstoff	38,3 %	44,6 %	37,7 %
Wasserstoff	16,6 %	9,8 %	9,0 %
Stickstoff	8,9 %	19,5 %	22,0 %
Chlor	17,0 %	0,0 %	9,3 %

Tabelle 16. Elementaranalytik an Präkursor (21).

### Fazit

Aus Trichlortertiärbutylsilan lassen sich über die beschriebenen Syntheseprozesse die Silazanmischpräkursoren (21) und (22) herstellen. Diese sind sehr komplexe Produktgemische. Innerhalb des Produktgemisches konnte kristallografisch ein ionischer chlorhaltiger Molekülverbund festgestellt werden. Verbindungen dieser Art werden beim Umsetzen von Chlorsilanen mit Ammoniak als Zwischenstufen wahrscheinlich immer durchlaufen.

Präkursor (21) weist einen Massenanteil von 17 % an Chlor und ein molares C:N-Verhältnis von 4,3 auf, was für Präkursoren für die Lösungsprozessierung dielektrischer Schichten eher unvorteilhaft ist. Es ist jedoch überraschenderweise vollständig sublimierbar und könnte daher alternativ über CVD Beschichtungsprozesse zu siliziumhaltigen Dünnschichten umgesetzt werden.

## 5.4. Ammonolyse von Trichlorsilan

### Synthese

Auch die Ammonolyse von Trichlorsilan wird untersucht. Die  $\text{NH}_3$ -Behandlung von Trichlorsilan bei  $0^\circ\text{C}$  und  $-60^\circ\text{C}$  in Hexan resultiert in den Syntheseprodukten (23) und (24) (Abb. 76). Die Reaktionen finden unter starker Wärmeentwicklung und unter Ausfall eines weißen Feststoffes statt. Die Syntheseprodukte lassen sich nicht, wie bei den vorherig beschriebenen Reaktionen, in die Fraktionen hexanlöslicher Präkursoren und unlöslicher Restmaterialien auftrennen. Da bei der Reaktion keine löslichen Präkursoren entstehen, wird vermutet, dass die Reaktionsprodukte Dehydrokopplungsreaktionen (siehe Kapitel 2.3.2.) und damit Polymerisationen unterliegen und/ oder sich Onium-Komplexe bilden. Das entstehende polymere Produkt ist vermutlich in Hexan nicht löslich und kann daher nicht durch die übliche Methode vom Ammoniumchlorid getrennt werden.

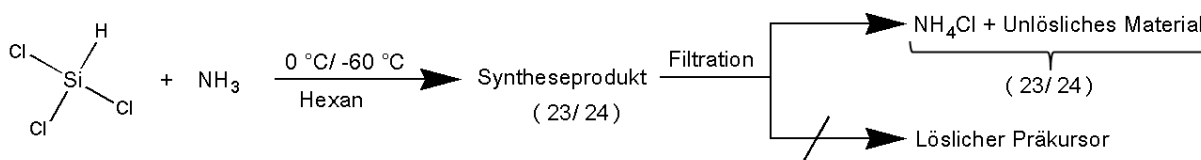


Abbildung 76. Durchgeführte Ammonolysereaktionen an Trichlorsilan in Hexan.

Daher wird das polarere Lösungsmittel Xylol für die Ammonolyse eingesetzt, um bei  $0^\circ\text{C}$  und  $-60^\circ\text{C}$  die Syntheseprodukte (25) und (26) zu synthetisieren. Die alternativ durchgeführte Ammonolyse führt zu den Syntheseprodukten (25) und (26). Syntheseprodukt (25) ist unlöslich in Xylol und besteht aus Ammoniumchlorid sowie unlöslichen Silazanen. Syntheseprodukt (26) ist teilweise löslich in Xylol und lässt sich durch Filtration in die Syntheseprodukte (28), mit Produktausbeuten im Bereich von 1 - 5%, und unlösliches Restmaterial (27) auftrennen.

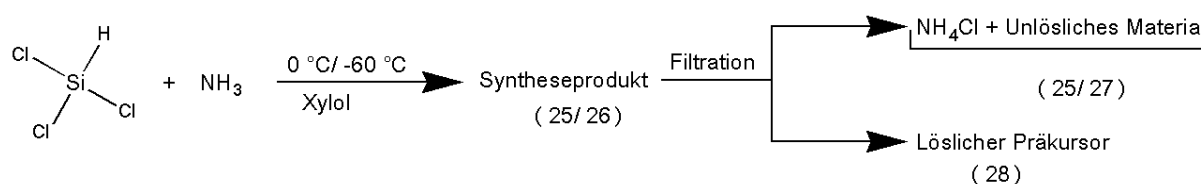
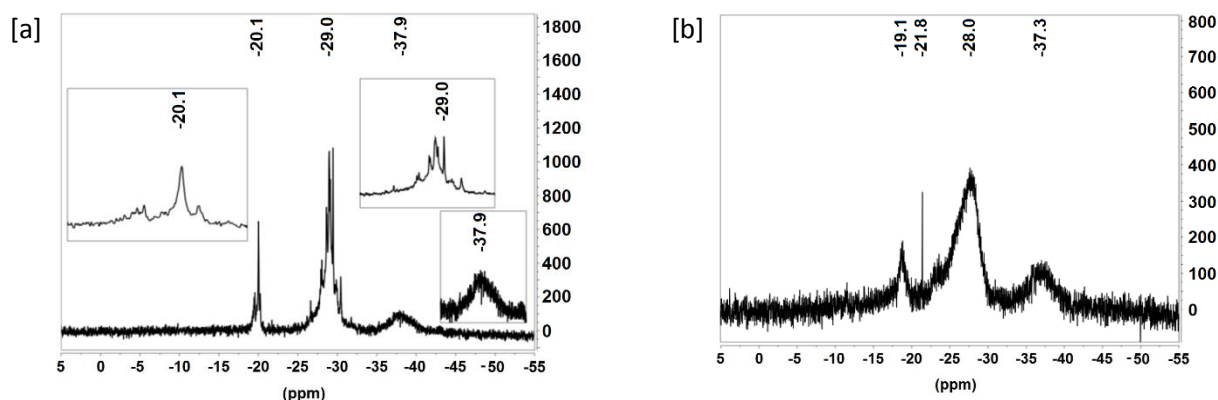


Abbildung 77. Durchgeführte Ammonolysereaktionen an Trichlorsilan in Xylol.



**Abbildung 78.**  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektren des Präkursors (28) [a] nach Synthese und [b] nach 5 Monaten Lagerung unter  $\text{N}_2$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , externer Si-Standard).

In Abb. 78 [a] ist das  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektrum zu (28) dargestellt. Die Peaks der Reaktionsprodukte befinden sich, wie schon bei den Ammonolyseprodukten von Trichlorphenylsilan beobachtet, in 3 Verschiebungsregimes.

Auch beim Umsetzungsprodukt von Trichlorsilan mit  $\text{NH}_3$  ist dies der Fall. So lassen sich Siliziumatome mit zwei Chlorliganden (Bereich um -20,10 ppm), einem Chlorliganden (Bereich um -29,00 ppm) und vollständig ammonolytierte Siliziumatome (Bereich um -37,90 ppm) identifizieren. Das Produkt zeigt sich allerdings als nicht lagerstabil in  $\text{N}_2$ . Nach 5-monatiger Lagerung in der Glovebox ließ sich NMR analytisch eine Verschiebung der Produktverteilung hin zu polymeren Materialien nachweisen. Ein neu entstehender Peak bei 21,8 wird als Messartefakt gewertet.

Da aufgrund der geringen Produktausbeuten im Bereich von 0 – 5 % und der schlechten Lagerstabilität des Materials eine industrielle Nutzung dieser Synthesen nicht möglich ist, wird keine tiefergehende Analytik an Syntheseprodukt (28) durchgeführt.

### Fazit

Die Ammonolysereaktionen von Trichlorsilan führten immer zur Bildung von Silazanen, welche in den genutzten Lösungsmitteln nicht löslich waren (23, 24, 25, 27). Erst bei Reaktionstemperaturen von  $-60^\circ\text{C}$  und unter Nutzung von Xylol als Lösungsmittel ließ sich lösliches Präkursormaterial (28) mit geringen Produktausbeuten im Bereich von 1 – 5 % synthetisieren. Die NMR-Analytik zeigt, dass dieses aus den Kondensationsprodukten von einmal, zweimal und vollständig ammonolytiertem Trichlorsilan, besteht.

Es wird vermutet, dass die entstehenden Syntheseprodukte (23, 24, 25, 26) größtenteils Dehydrokopplungsreaktionen (siehe Kapitel 2.3.2) eingehen und polymerisieren und/ oder ionische Verbindungen bilden. Die entstehenden Produkte sind zum Großteil unlöslich und daher nicht als Präkursoren für Beschichtungen nutzbar.

## 5.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird versucht nutzbare, auf Trichlorsilanen basierende, Präkursoren für die Lösungsprozessierung dielektrischer Schichten zu synthetisieren. Dabei wird untersucht inwiefern ein Ligand an Trichlorsilanen die Ammonolyseprodukte und deren C:N-Verhältnisse beeinflussen und ob die Synthese geeigneter Präkursoren mit den verwendeten Syntheseprozessen möglich ist. Außerdem wird der Einfluss der Reaktionstemperatur und im Falle von Trichlorsilan der Einfluss des

Lösungsmittels untersucht. Hierzu werden die Produkte der Ammonolyse von Trichlormethylsilan, Trichlorphenylsilan, Trichlortertiärbutylsilan sowie Trichlorsilan bei -60°C und 0°C analysiert. Präkursoren sollten ein niedriges C:N-Verhältnis und eine gute Ausbeute aufweisen. In Tabelle 17 werden diese Werte für die untersuchten Materialien zusammengefasst. Syntheseprodukt (5) zeigte sich aufgrund dieser Kriterien daher als der vielversprechendste Präkursor. Das Silazangemisch (21) zeigte ein erhöhtes C:N-Verhältnis. Das Material ist aufgrund dieses Befundes nur eingeschränkt erfolgversprechend. Produkt (16) konnte in Experimenten nicht zu dielektrischen Schichten umgewandelt werden. Es erwies sich aber als interessantes Material um die Ammonolyse von Trichlorsilanen näher zu untersuchen. Produkt (28) ist nur in sehr geringen Produktausbeuten synthetisierbar. Des Weiteren ist es nicht lagerstabil. Es ist daher kein praktikables Präkursormaterial und wurde nicht weiter verwendet.

	Ausbeute (Massenanteil)	C:N-Verhältnis
- Me (5)	15 %	0,8
-Ph (16)	5 - 10 %	11,1
- <sup>t</sup> Bu (21)	20 %	4,3
-H (28)	0 - 5 %	-

**Tabelle 17. Übersicht über wichtige Materialkenngrößen, die die Nutzbarkeit der Materialien als Präkursoren für dielektrischen Schichten bestimmen.**

In der Literatur wird beschrieben, dass Si-Cl Bindungen in Trichlorsilanen bei der Reaktion mit NH<sub>3</sub> zuerst Ammonolyse- und dann Kondensationsreaktionen unterliegen. Die Ammonolyse von Trichlorphenylsilan und Trichlortertiärbutylsilan erweist sich allerdings als komplexer. Bei diesen treten schon vor der abgeschlossenen vollständigen Ammonolyse Kondensationsreaktionen hin zu stabilen chlorhaltigen Silazanspezies auf. Diese können unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht weiter mit Ammoniak umgesetzt werden.

Der jeweilige Ammonolysegrad kann über die Temperatur geringfügig beeinflusst werden. Bei erniedrigter Umsetzungstemperatur verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite nicht umgesetzter Si-Cl Bindungen. Bei erhöhter Umsetzungstemperatur verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht hingegen auf die Seite vollständig umgesetzter Si-Cl Bindungen. Mit gesteigerter Temperatur steigt auch die Polymerisationsneigung der Produkte.

Aus der Ammonolyse von Trichlorsilan kann kein verwendbares Material verwendet werden. Die Ausbeute bei diesen Reaktionen war sehr klein und das Material erwies sich als nicht lagerstabil.

Bei den in Hexan löslichen Ammonolyseprodukten von Trichlorphenylsilan (siehe Kapitel 5.2.) lässt sich massenspektrometrisch Bis(dichlorphenylsilyl)amin mit der Summenformel Si<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>NHPh<sub>2</sub> nachweisen. Scheinbar reagieren, nach einmaliger Umsetzung der Si-Cl Bindungen der Trichlorphenylsilane und Bildung eines primären Amines, die entstehenden Moleküle zu Dimeren ab, welche stabilisiert sind und keinen weiteren Ammonolysereaktionen unterliegen. Das Bis(dichlorphenylsilyl)amin wurde in der Literatur noch nicht beschrieben.

Des Weiteren kann bei den in Hexan löslichen Ammonolyseprodukten von Trichlortertiärbutylsilan eine interessante Entdeckung gemacht werden. In einer kristallisierten Materialfraktion des Syntheseproduktes (21) kann eine chlorhaltige ionische Silazanspezies detektiert werden. Bei der Ammonolyse von Trichlorsilanen werden Zwischenstufen dieser Art vermutlich immer durchlaufen. Dargestellt ist dies in Abb. 79. Die Bildung des Onium-Komplexes ist hier eingeklammert dargestellt. Je nach Ligandensystem kann dieser stabilisiert sein. Syntheseprodukt (16) beweist, dass Si-Cl Bindungen von Trichlorsilanen nicht zwingend bei Kontakt mit NH<sub>3</sub> abreagieren.

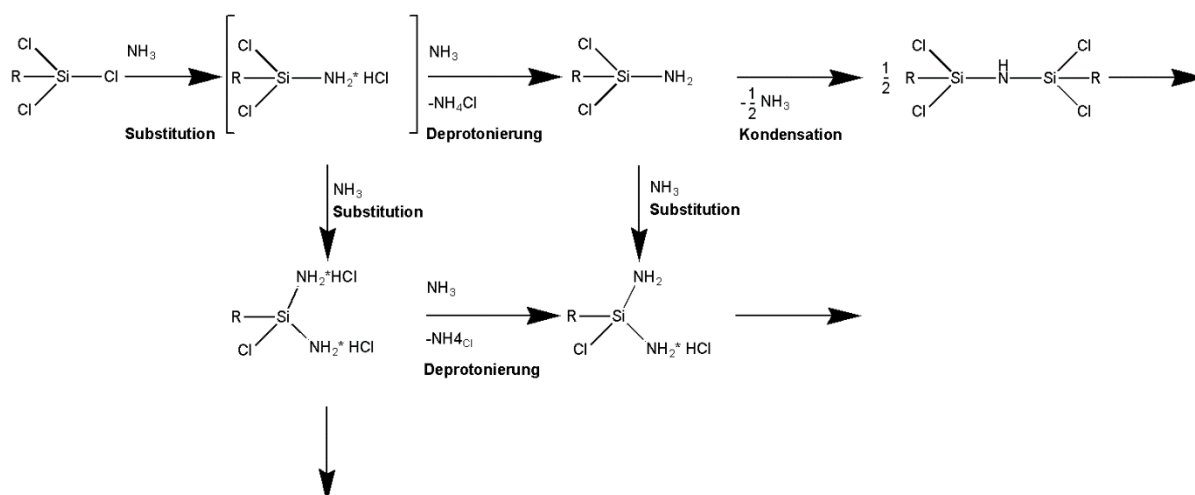


Abbildung 79. Postulierte Reaktion von Trichlorsilanen mit NH<sub>3</sub>.

## 6 Beeinflussung der Schichtmorphologie über Variation des thermischen Umwandlungsschrittes

In Kapitel 4 wird deutlich, dass lösungsprozessierte dielektrische Schichten einen möglichst niedrigen C-Anteil (bzw. eine hohe Vernetzung über Si-O-Si-Gruppen) aufweisen sollten, um möglichst gute elektrische Eigenschaften zu erhalten. Hierzu müssen Silazanpräkursoren eingesetzt werden, die ein möglichst niedriges C:N-Verhältnis aufweisen. Für das in Kapitel 4 untersuchte Eduktsystem aus Dichlordimethylsilan und Trichlormethylsilan kann dies durch Erhöhung des Chlorgehalts in den Edukten der Ammonolyse erreicht werden.

In diesem Kapitel wird versucht, den C-Gehalt der Schichten nicht über die Art der Präkursoren, sondern über den thermischen Umwandlungsschritt zu reduzieren, so dass Schichten mit verbesserten Schichtmorphologien und damit verbesserten elektrischen Eigenschaften ermöglicht werden. Dazu werden die Produkte aus der Ammonolyse von Trichlormethylsilan (5) und Trichlortertiärbutylsilan (21) unabhängig voneinander untersucht und miteinander verglichen. Die Me-Gruppen der Silazanpräkursoren, welche in Kapitel 4 verwendet werden, verbleiben nach der thermischen Umwandlung größtenteils im Schichtsystem. Tertiärbutylreste bilden stabilere Abgangsgruppen als Methylreste, so dass Silazanpräkursoren mit Tertiärbutylgruppen eher dazu tendieren ihre kohlenstoffhaltigen Gruppen thermisch zu eliminieren.

Um diese Theorie zu untersuchen, werden Formulierungen aus den Ammonolyseprodukten von Trichlormethylsilan und Trichlortertiärbutylsilan beschichtet, thermisch zu Schichten umgewandelt und beide Materialsysteme anschließend untereinander verglichen.

In Kapitel 6.1. ist zusammenfassend die wichtigste Analytik an den beiden Präkursoren wiederholt. Kapitel 6.2. beschäftigen sich mit der Schichtherstellung aus den beiden Präkursoren und der vergleichenden Analytik an den Schichten. Das anschließende Kapitel 6.3. untersucht die Morphologie der Schichten und Kapitel 6.4. befasst sich mit der Herstellung von MIS-Strukturen aus den Schichten und der durchgeführten vergleichenden elektrischen Analytik daran. In Kapitel 6.5. wird eine Zusammenfassung und ein Fazit gegeben.



## 6.1 Synthese und Analytik der Silazanpräkursoren

Für die Beschichtungsexperimente in diesem Kapitel werden zwei Silazanmischungen verwendet, welche bei 0 °C aus Trichlormethylsilan (5) bzw. Trichlortertiärbutylsilan (21) synthetisiert wurden. Die zugehörige ausführliche Analytik zu diesen zwei Silazangemischen kann Kapitel 5.1 und 5.3. entnommen werden. Zum besseren Verständnis der folgenden Ergebnisse seien an dieser Stelle nochmals die wichtigsten Ergebnisse gezeigt.

Der C-Gehalt in Präkursor (21) ist aufgrund der kohlenstoffreichen <sup>t</sup>Bu-Gruppen deutlich höher. Aus den gemessenen Werten ergibt sich für (5) ein C:N-Verhältnis von 0,8 und für (21) eines von 4,3.

Edukt	Gemessene Elementarzusammensetzung in Massen%				Verhältnis C:N
	C	H	N	Cl	
Trichlormethylsilan (5)	20,5	7,0	26,5	0,2	0,8
Trichlortertiärbutylsilan (21)	38,3	16,6	8,9	17,0	4,3

Tabelle 18. Ergebnisse der Verbrenungsanalytik an den 2 genutzten Präkursoren (5) und (21).

Die Me- und <sup>t</sup>Bu-Gruppen innerhalb der beiden Präkursorsysteme können infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 80). Die synthetisierten Produkte können somit genutzt werden, um den Einfluss der Temperbedingungen auf die thermische Stabilität der kohlenstoffhaltigen Gruppen in dem jeweiligen Materialsystem, Me (5) und <sup>t</sup>Bu (21), zu untersuchen.

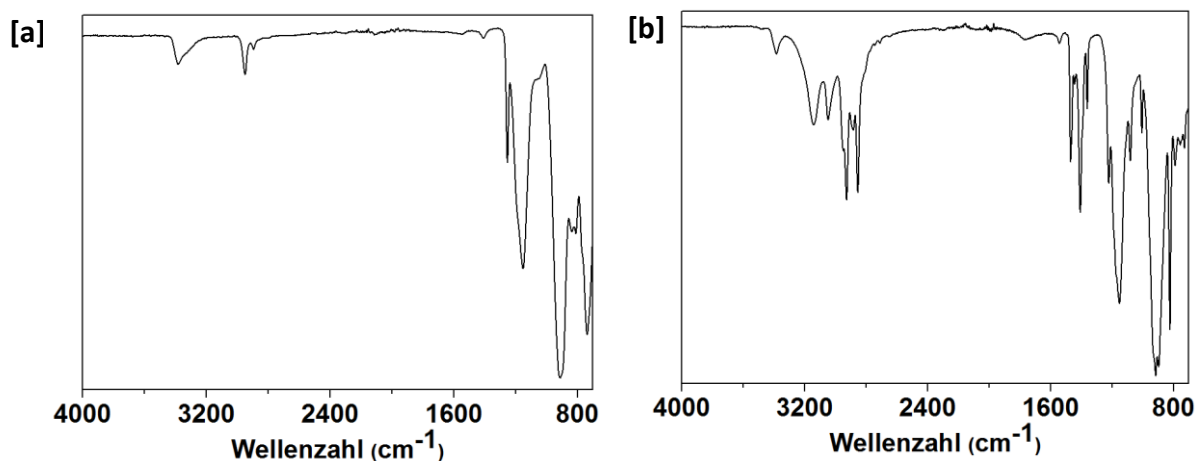


Abbildung 80. IR Spektren der 2 genutzten Syntheseprodukte [a] (5) und [b] (21).

## 6.2 Untersuchung der chemischen Schichtzusammensetzungen

Aus den zwei genutzten Präkursorsystemen werden, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, flüssigprozessierte Schichten hergestellt. Der finale Ausheisschritt wird jeweils bei 250°C, 350°C und 450°C durchgeführt. Die auf diese Weise entstehenden Schichten werden auf ihre elementare Zusammensetzung, Schichtmorphologie und ihre elektrischen Eigenschaften hin untersucht.

## Infrarotspektroskopische Untersuchungen

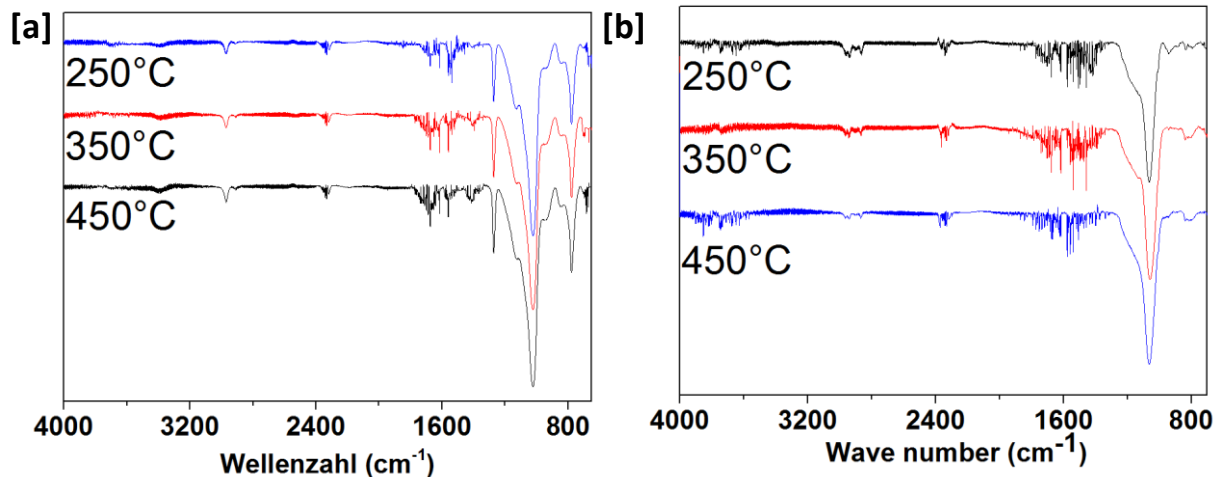


Abbildung 81. IR Spektren [a] der Schichten aus (5) und [b] der Schichten aus (21) (Nexus, Thermo Scientific).

Wellenzahl	Literatur Wellenzahl	Gruppe	Abbildung
2970 cm <sup>-1</sup>	2960 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> (v <sub>as</sub> )	[a]
2910 cm <sup>-1</sup>	2870 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> (v <sub>as</sub> )	[a]
1275 cm <sup>-1</sup>	1275 – 1245 cm <sup>-1</sup>	Si-(CH <sub>3</sub> )	[a]
1030 cm <sup>-1</sup>	1130 - 1000 cm <sup>-1</sup>	Si-O-Si	[a]
850 cm <sup>-1</sup>	840 - 860 cm <sup>-1</sup>	SiC	[a]
775 cm <sup>-1</sup>	750 - 775 cm <sup>-1</sup>	SiC	[a]
2960 cm <sup>-1</sup>	3500 - 3390 cm <sup>-1</sup>	Si-NH <sub>2</sub> (v <sub>as</sub> )	[b]
2935 cm <sup>-1</sup>	3500 - 3390 cm <sup>-1</sup>	Si-NH <sub>2</sub> (v <sub>as</sub> )	[b]
2900 cm <sup>-1</sup>	2960 cm <sup>-1</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (v <sub>as</sub> )	[b]
2860 cm <sup>-1</sup>	2870 cm <sup>-1</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (v <sub>as</sub> )	[b]
1060 cm <sup>-1</sup>	1130 - 1000 cm <sup>-1</sup>	Si-O-Si	[b]
940 cm <sup>-1</sup>	950 - 920 cm <sup>-1</sup>	Si-(N-H)-Si	[b]
835 cm <sup>-1</sup>	800 - 835 cm <sup>-1</sup>	NH	[b]

Tabelle 19. Detektierte Infrarotaktive Schwingungen der prozessierten Schichten aus den Präkursorssystemen (5) und (21) [94] [95] [96] [97].

Die hergestellten sechs Schichten werden IR-spektroskopisch untersucht (Abb. 81 und Tabelle 19). Für die Schichten aus dem Me-Gruppen haltigen Präkursor (5) [a] können die Merkmale für Siliziumoxidschichten mit gebundenen intakten Me-Gruppen gefunden werden. Es lassen sich Peaks bei 2970 cm<sup>-1</sup>, 2910 cm<sup>-1</sup>, 1275 cm<sup>-1</sup>, 850 cm<sup>-1</sup> und 775 cm<sup>-1</sup> detektieren, welche auf intakte Me-Gruppen in den Schichten hinweisen. Die Me-Gruppen der Schichten sind innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches von 250°C bis 450°C thermisch stabil. Die Intensität der Signale variiert nicht. Sekundäre Aminogruppen des Präkursors (5) lassen sich nicht mehr nachweisen. Die Signale hierzu würden bei etwa 1150 cm<sup>-1</sup> und 925 cm<sup>-1</sup> zu sehen sein. Die sekundären Aminogruppen sind folglich vollständig in Hydrolyse und nachfolgenden Kondensationsreaktionen abreagiert, um ein SiO<sub>x</sub>-Gefüge zu bilden. Dieses kann anhand der intensiven Bande bei 1030 cm<sup>-1</sup>, welche der Si-O-Si-Gitterschwingung zugeordnet werden kann, identifiziert werden.

Für die Schichten aus dem <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Präkursor (21) [b] wurden die Merkmale für Siliziumoxidschichten mit gebundenen intakten <sup>t</sup>Bu- und Aminogruppen gefunden. Es lassen sich Absorptionen bei 2900 cm<sup>-1</sup> und 2860 cm<sup>-1</sup> detektieren, welche auf intakte <sup>t</sup>Bu-Gruppen in den Schichten hinweisen. Die Signale werden mit steigender Ausheiztemperatur kleiner, was auf die thermische Instabilität dieser Gruppen schließen lässt. Bei 1060 cm<sup>-1</sup> ist auch bei diesen Schichten jeweils eine intensive Bande zu erkennen, welche der Si-O-Si Gitterschwingung zugeordnet werden kann. Es lassen sich Reste primärer Aminogruppen des Präkursors bei 940 cm<sup>-1</sup> und 835 cm<sup>-1</sup> und bei 2960 cm<sup>-1</sup> und 2935 cm<sup>-1</sup> erkennen. Anders als die sekundären Aminogruppen des Präkursors (5) lassen sich die primären und sekundären Aminogruppen des Präkursors (21) nicht vollständig durch thermische Behandlung an Luft umsetzen. Die Signale werden allerdings mit steigender Ausheiztemperatur kleiner.

Interessant ist, dass die Schwingungsbanden der sekundären Aminogruppen in den Schichten (2960 cm<sup>-1</sup> und 2935 cm<sup>-1</sup>) zu energetisch niedrigeren Energien verschoben sind, als im Präkursor selbst (3120 cm<sup>-1</sup> und 3050 cm<sup>-1</sup>). Diese Beobachtung lässt auf eine veränderte chemische Umgebung der Aminogruppen in den Schichten verglichen mit dem Präkursor schließen. Wahrscheinlich werden die Onium-Komplexe, in welchen die primären Aminogruppen vorkommen (siehe Kapitel 5.2.3.), während des Schichtumwandlungsprozesses zerstört.

### Chemische Zusammensetzung der dielektrischen Schichten

Um zu untersuchen, inwieweit sich der Ausheizprozess auf die chemische Zusammensetzung der Schichten auswirkt, werden die sechs Schichten via REM-EDX untersucht (Abb. 82). Aufgrund geringer Schichtdicken sind auch die hier gezeigten Messungen wie in Kapitel 4 mit Beschleunigungsspannungen von 2,0 keV durchgeführt worden, so dass C, O, N und Cl, jedoch kein Si detektiert werden konnte. Chlor konnte in den Schichten nicht detektiert werden. Die EDX-Ergebnisse werden daher als relative Atomanteile von C, O und N in Atom % angegeben.

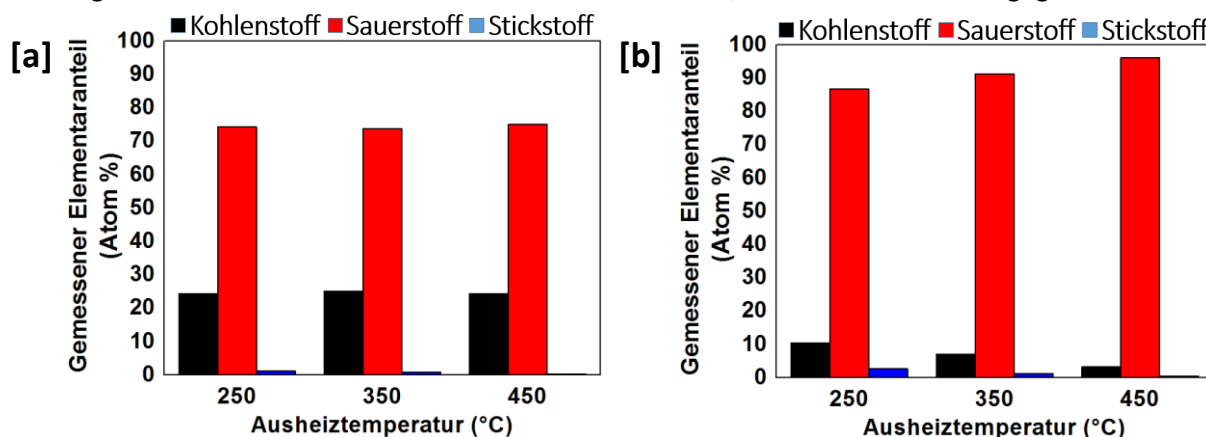


Abbildung 82. Ergebnisse der REM-EDX Analytik an Schichten aus Silazanpräkursor [a] (5) und [b] (21).

Für Schichten aus (5) werden bei vollständiger Umsetzung der Aminogruppen und thermisch stabiler Me-Gruppen  $[\text{SiO}_{1,5}(\text{CH}_3)]_n$ -Schichtsysteme mit 40 Mol-% C und 60 Mol-% O erwartet. Die tatsächlich gemessenen Werte für Sauerstoff übersteigen, wie schon in Kapitel 4.1.2. beschrieben, die theoretisch erwarteten Werte, während die gemessenen C-Gehalte unter den theoretisch erwarteten Werten bleiben. Es scheint, dass während der Temperaturbehandlung der Schichten Kohlenstoff teilweise eliminiert wird, was den gemessenen relativen C-Gehalt senkt und den gemessenen relativen O-Gehalt steigert. Das Ausmaß dieser Eliminierungsreaktionen steigt allerdings mit steigender Ausheiztemperatur nicht. Der relative Kohlenstoffgehalt beläuft sich konstant auf etwa 24 %.

Entsprechend bleibt auch der Sauerstoffgehalt mit etwa 74 % auf einem konstanten Niveau. Aufgrund von verbleibenden Kohlenstoffresten in der Schicht ist keine vollständige Schichtvernetzung möglich. Präkursor (21) weicht von der theoretischen Summenformel von  $[\text{Si}(\text{NH})_{1,5}(\text{C}_4\text{H}_9)]_n$  ab. Im Präkursor konnte in Onium-Komplexen gebundenes Chlor nachgewiesen werden. In den Schichten konnte kein Chlor festgestellt werden. Es wird vermutet, dass die Komplexe unter der thermischen Belastung zerfallen und die Chlorreste eliminiert sind.

Die  $^t\text{Bu}$ -Gruppen können, wie auch infrarotspektroskopisch festgestellt, thermisch aus dem Silazanpräkursor eliminiert werden. Der relative Kohlenstoffgehalt sinkt deshalb mit steigender Temperatur von 10,5 % bei 250 °C, über 7,2 % bei 350 °C auf 3,3 % bei 450 °C. Der relative Sauerstoffgehalt erhöht sich dem entsprechend und beträgt bei 250°C 86,8 %, bei 350°C 91,4 % und bei 450°C 96,2 %. Kohlenstoffreste werden fast vollständig aus der Schicht entfernt und es ist nahezu vollständige Schichtvernetzung möglich.

Das unterschiedliche Verhalten der Präkursoren beim Tempern wird auf das Vorhandensein von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatomen zurückgeführt. Vermutlich rührt die thermische Stabilität des Me-Gruppen haltigen Präkursors daher, dass die am Silizium gebundenen Me-Gruppen keine  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatome aufweisen. Eine thermische induzierte Eliminierung der Me-Gruppen ist daher lediglich durch  $\alpha$ -H Zerfall möglich (Abb. 83 [a]). Setzt man allerdings einen Liganden ein, der  $\beta$ -ständige Wasserstoffatome aufweist, so kann sich ein anderes Szenario einstellen. Es kann zu  $\beta$ -H Eliminierung [101] kommen wie Abb. 83 [c] dies am Beispiel einer  $^t\text{Bu}$ -Gruppe zeigt, welche an einem Siliziumatom gebunden ist. Durch  $\beta$ -agostische Wechselwirkungen können sich energetisch günstigere Zerfallswege anbieten, welche in einer Abspaltung von Isobuten resultieren. Zurück bleibt lediglich ein Wasserstoffatom. Auch ein homolytischer Zerfall der Si-C Bindungen ist aufgrund der höheren Stabilität der  $^t\text{Bu}$  Radikale im Vergleich zu  $\text{CH}_3$  Radikalen begünstigt (Abb. 83 [b] und [d]). Durch diese Reaktionen ist es in den Schichten aus den  $^t\text{Bu}$ -Gruppen haltigen Präkursor möglich, den C-Gehalt mit steigender Ausheiztemperatur zu senken.

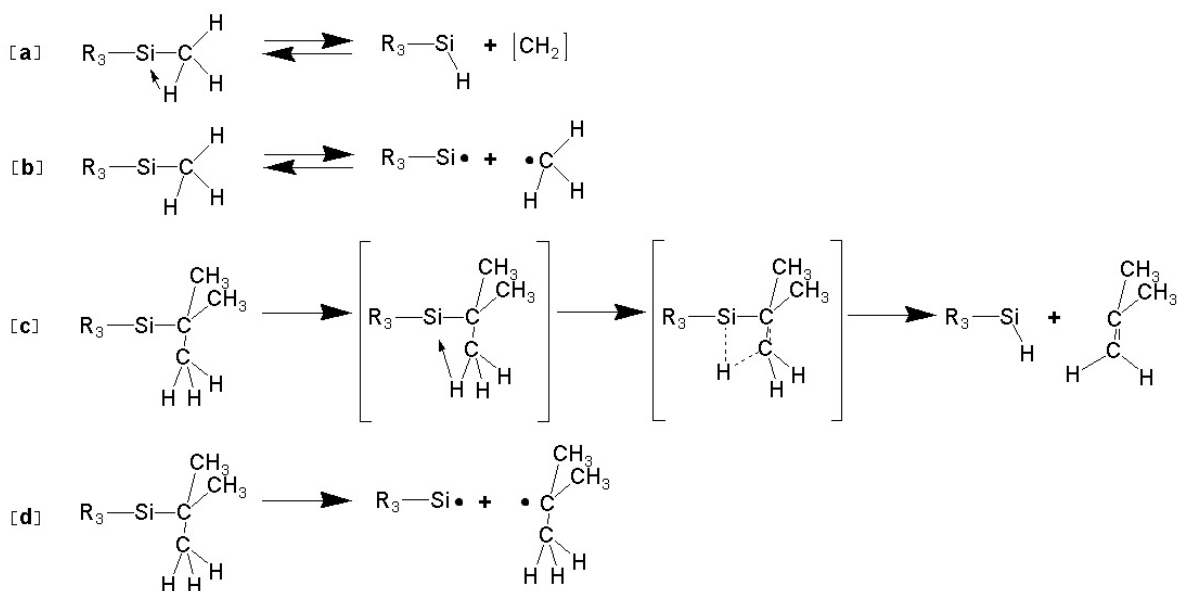


Abbildung 83. [a]  $\alpha$ -H Eliminierung, [c]  $\beta$ -H Eliminierung, sowie [b] und [d] radikalische Eliminierungen kohlenstoffhaltiger Substituenten am Siliziumatom.

### Fazit

Bei der Untersuchung der sechs hergestellten Schichten wurde festgestellt, dass beim thermischen Umwandlungsprozess von Me-Gruppen haltigen Präkursoren die Me-Gruppen größtenteils chemisch unverändert in den Schichten verbleiben, was eine vollständige Schichtvernetzung verhindert. Die verbleibenden Reste sind bis zu 450 °C temperaturstabil.

<sup>t</sup>Bu-Gruppen werden hingegen zum Großteil thermisch eliminiert, was besser vernetzte Schichten ermöglicht. Der thermische Eliminierungsprozess nimmt (innerhalb des untersuchten Temperaturfensters) mit steigender Temperatur zu.

Trotz des höheren C:N-Verhältnisses des Präkursors (5) im Vergleich zu Präkursor (21) können geringere C-Gehalte in den hieraus prozessierten Schichten nachgewiesen werden, da beim Tempern des Materials (21) <sup>t</sup>Bu-Gruppen thermisch eliminiert werden. Dies zeigt, dass die chemische Zusammensetzung der Schichten nicht nur von der Zusammensetzung der Edukte, sondern auch von deren unterschiedlichen optionalen Zerfallswegen abhängt.

## 6.3 Morphologische Schichtanalytik

Die Topografien der Schichten werden lichtmikroskopisch untersucht (Abb. 84 und Abb. 85). Die Me-Gruppen haltigen Schichten sind homogen, wellen- und partikelfrei, während die <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten eine stark inhomogene Oberfläche aufweisen. Es bietet sich ein Schichtbild aus Materialanhäufungen und dazwischen laufenden Kanälen. Die Materialanhäufungen verursachen, profilometrisch ermittelt, wechselnde Schichtdicken zwischen 20 nm und 100 nm. Die zwischen den Aufhäufungen verlaufenden Kanäle zeigten eine Schichtdicke von etwa 20 nm.

Eine Erklärungsmöglichkeit für diese Beobachtung ist, dass es während des Ausheizprozesses der Schichten zu massivem mechanischen Stress kommt, welcher die dielektrischen Schichten oberflächennah aufreißen lässt. Trotzdem bildet das Material auf diese Weise einen geschlossenen Film auf dem Substrat, welcher elektrisch vermessen werden kann.

Die hergestellten sechs Schichten werden des Weiteren via AFM untersucht. In Abb. 86 und Abb. 87 sind zweidimensionale sowie die dazugehörigen dreidimensionalen Rasterkraftabbildungen dargestellt. Für die <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten konnten keine mittels AFM detektierbaren morphologischen Unterschiede für Messungen auf den Materialaufhäufungen und Messungen an den Kanälen festgestellt werden. Dargestellt sind daher nur Messungen an den Kanälen der Schichten.

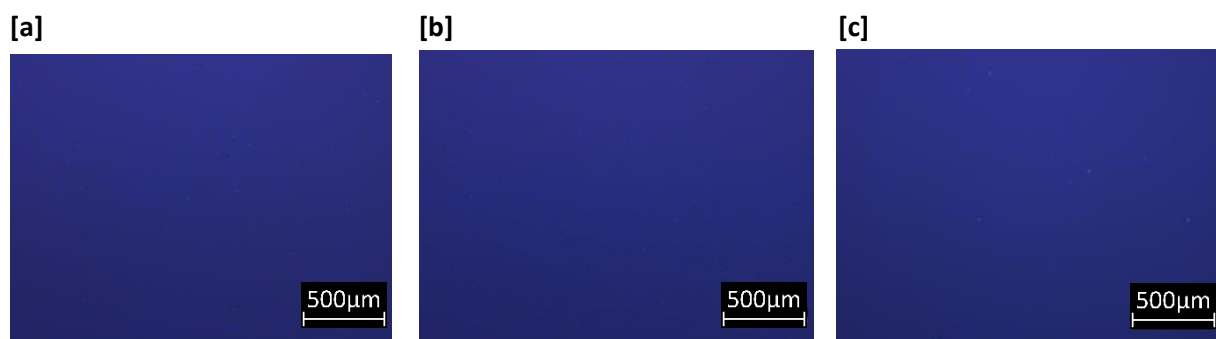


Abbildung 84. Optische Mikroskopie an drei Schichten aus (5) ausgeheizt bei [a] 250°C, [b] 350°C und [c] 450°C.

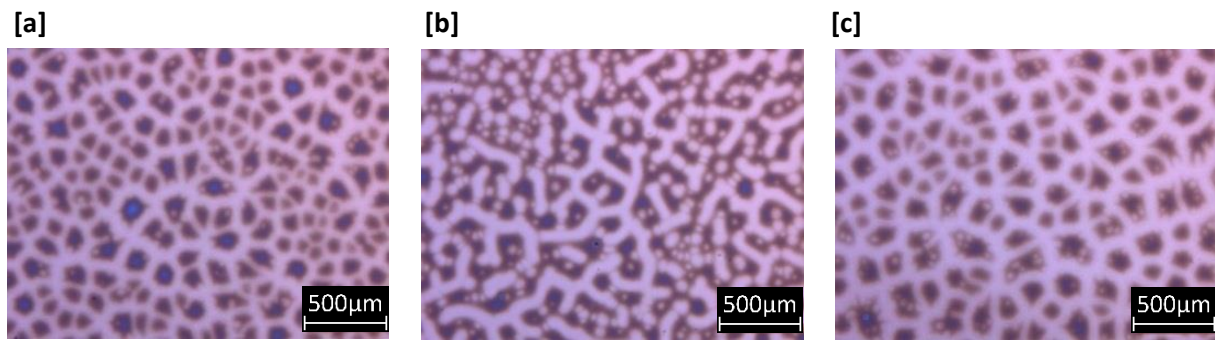


Abbildung 85. Optische Mikroskopie an drei Schichten aus (21) ausgeheizt bei [a] 250°C, [b] 350°C und [c] 450°C.

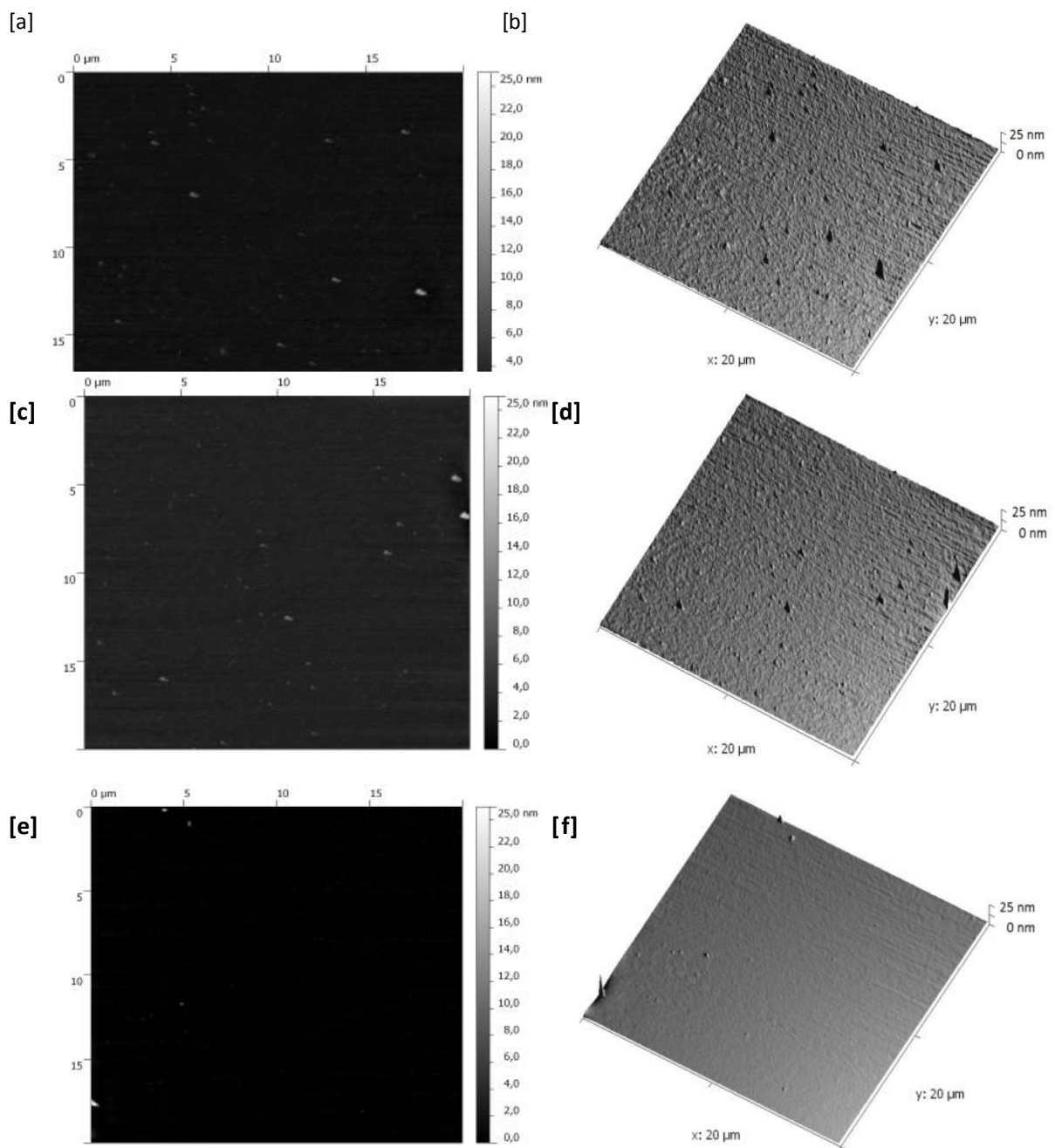
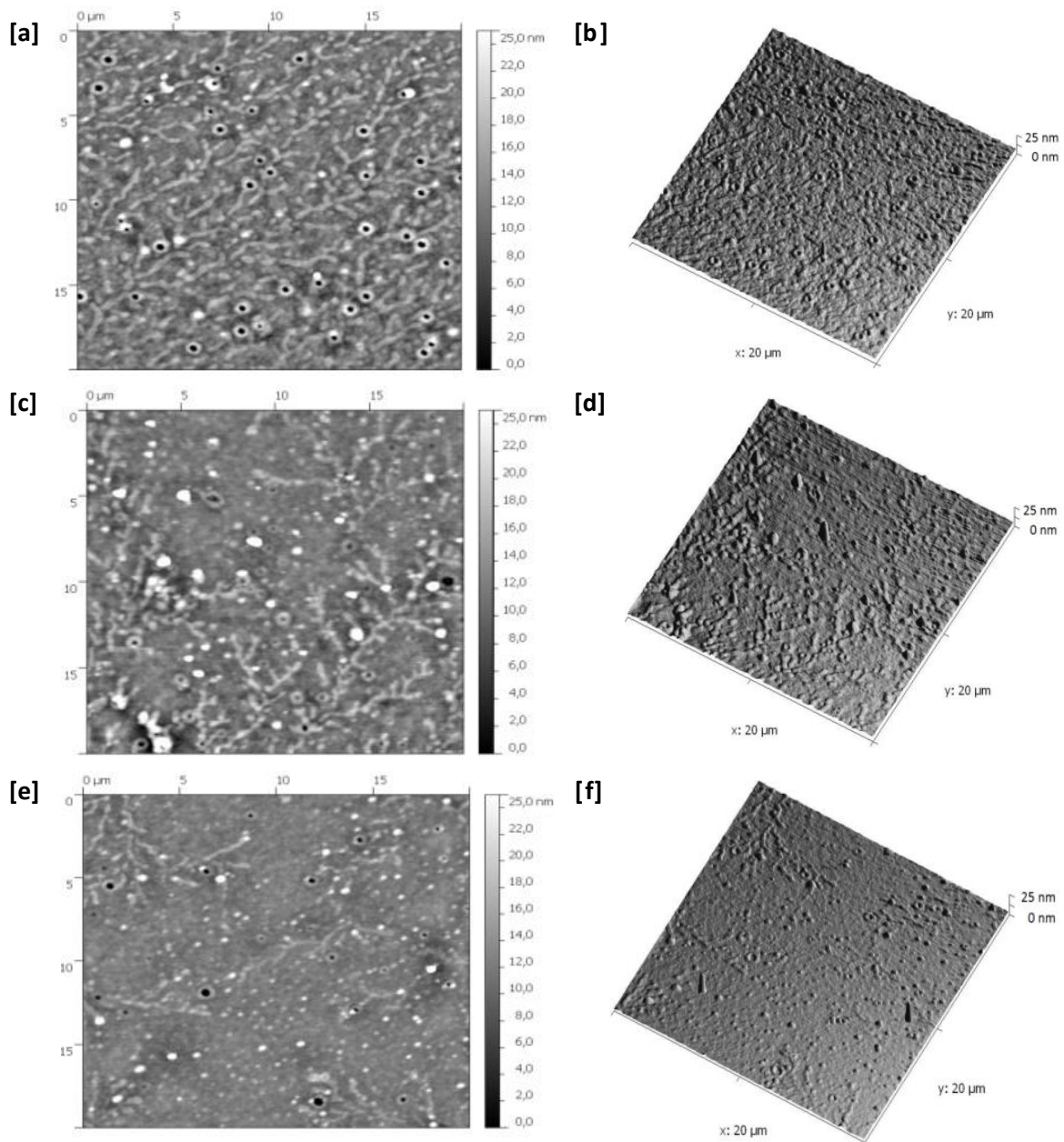


Abbildung 86. Zwei- und dreidimensionale Darstellungen der AFM Topografiedaten von dielektrischen Schichten aus (5) ausgeheizt bei [a] [b] 250°C, [c] [d] 350°C und [e] [f] 450°C.



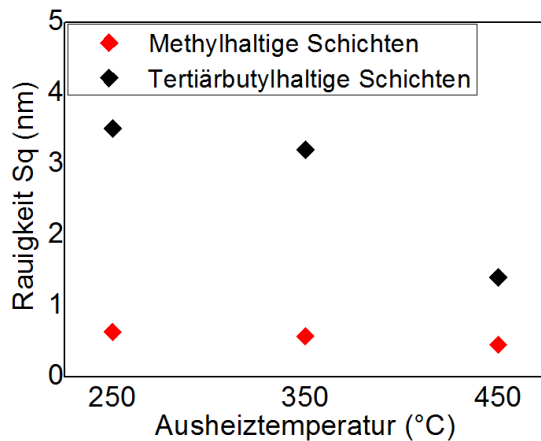


**Abbildung 87. Zwei- und dreidimensionale Darstellungen der AFM Topografiedaten von dielektrischen Schichten aus (21) ausgeheizt bei [a] [b] 250°C, [c] [d] 350°C und [e] [f] 450°C.**

In der Topologie der <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen und der Me-Gruppen haltigen Schichten können charakteristische Merkmale festgestellt werden. Die Me-Gruppen haltigen Schichten sind sehr glatt und homogen und werden bereits in Kapitel 4 ausführlich beschrieben. Die glatte Topografie wird nur an wenigen Stellen von Partikeln unterbrochen.

Die <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten zeigen ein anderes Schichtbild. Die bei 250 °C ausgeheizte Schicht ([a] und [b]) zeigt sehr starke Dendritbildung sowie viele vulkanartige Materialaufwürfe. Die bei 350 °C ausgeheizte Schicht ([c] und [d]) zeigt ein ähnliches Schichtbild aus Materialaufwürfen und Dendriten, allerdings treten diese bei 350 °C weniger ausgeprägt auf. Auch bei der bei 450 °C ausgeheizten Schicht ([e] und [f]) lassen sich Dendrite und Materialaufwürfe feststellen. Verglichen mit der bei 250 °C ausgeheizten Schicht treten diese hier aber nur noch vereinzelt auf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Me-Gruppen haltigen Schichten ein sehr gutes Schichtbild aufweisen, welches innerhalb des gemessenen Temperaturbereiches qualitativ gleichbleibende Werte aufzeigt. Die <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten zeichnen sich dadurch aus, dass sie sehr inhomogen sind, die Schichtqualität mit steigender Umwandlungstemperatur aber verbessert werden kann. Dies geht auch aus den Rauigkeitswerten, abgeleitet aus den AFM Messungen, hervor (Abb. 88).



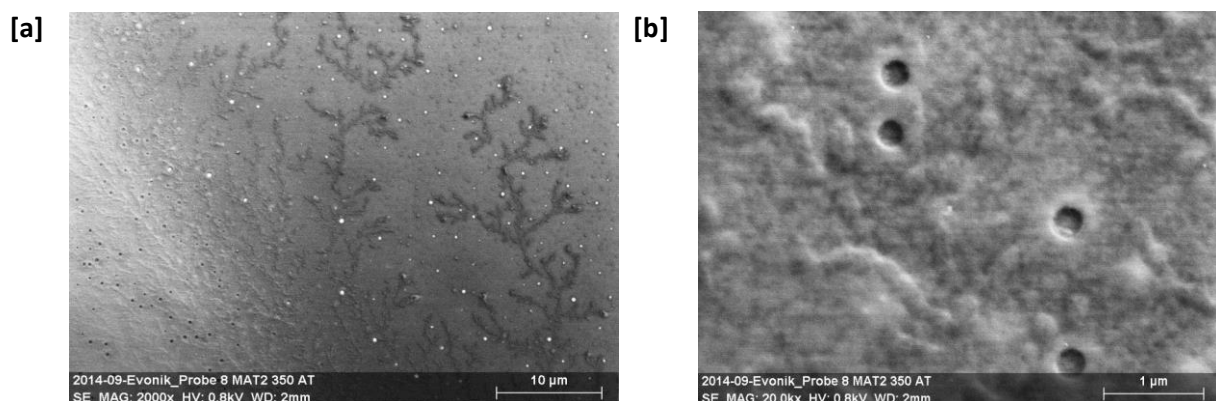
**Abbildung 88.** Rasterkraftmikroskopisch ermittelte Rauigkeitswerte der dielektrischen Schichten.

Auch mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 89) können die Dendrite auf der Schichtoberfläche und die vulkanartigen Materialaufwürfe sichtbar gemacht werden.

In Abb. 89 [a] ist eine REM-Aufnahme einer bei 350°C ausgeheizten <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schicht mit 2000-facher Vergrößerung zu sehen. Es lässt sich gut erkennen, dass sich die Dendrit-Verästelungen über die gesamte Schichtoberfläche ziehen. Außerdem sind Schichtvertiefungen, erkennbar als helle Punkte, homogen über die gesamte Schichtoberfläche verteilt. Links in der Abbildung lässt sich eine makroskopische Materialaufhäufung erkennen.

In Abb. 89 [b] ist eine REM Aufnahme derselben Schicht mit 20000-facher Vergrößerung zu sehen. Hier sind die Dendritverästelungen und die Schichtvertiefungen detaillierter zu erkennen.

Die Dendrite treten lediglich bei den <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten auf. Sie können auf eine gesteigerte Kristallisationsneigung des Präkursors (21) gegenüber dem Präkursor (5) zurückgeführt werden.



**Abbildung 89.** Rasterelektronenmikroskopische Abbildung der [a] Dendritbildung und der [b] Kraterbildung auf den <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten.



Die vulkanartigen Materialaufwürfe in den <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten können auf verstärktes Ausgasen der <sup>t</sup>Bu-Gruppen als Isobuten aus den Filmen zurückgeführt werden. Im untersuchten Temperaturbereich verlassen sie, je nach Ausheiztemperatur, mehr oder weniger vollständig die Schichten und verursachen so mechanischen Stress und schichtinterne Materialumlagerungen. Bei höheren Temperaturen wird zwar mehr Material in Form von Isobuten aus den Schichten eliminiert, die Schichten sind allerdings auch besser vernetzt. Dem entstehenden mechanischen Stress kann somit entgegengewirkt werden und es entstehen weniger vulkanartige Materialaufwürfe.

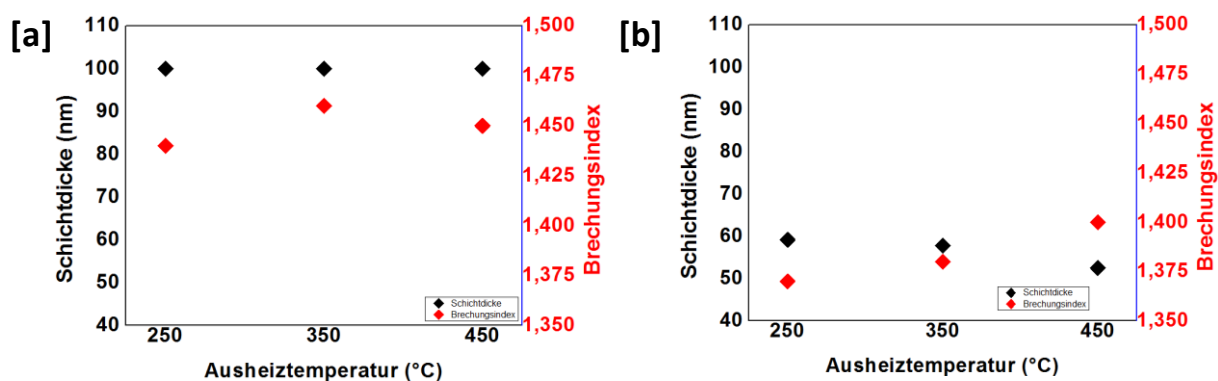
Auch die entstehenden Dendrite lassen sich bei höheren Ausheiztemperaturen weniger ausgeprägt feststellen. Wahrscheinlich wurden die Schichten zu schnell zu hoch erhitzt, was die Kristallisation verhindert hat.

### Fazit

In Kapitel 4 wird festgestellt, dass geringere schichtinterne C-Gehalte die Schichtbildungsprozesse optimieren können. In diesem Kapitel kann aufgrund thermischer Eliminierungsprozesse für die <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten ein geringerer C-Gehalt in daraus prozessierten Schichten festgestellt werden als für die Me-Gruppen haltigen Schichten. Trotz dieser Feststellung zeigen die morphologischen Untersuchungen, dass die Schichtbildung der <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten inhomogener verläuft. <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltige Präkursoren ermöglicht Schichten mit verringertem C-Gehalt, provozieren allerdings auch stärkeres Ausgasen und Dendritbildung in den Schichten.

### Ellipsometrische Untersuchungen

Die hergestellten Schichten werden via Ellipsometrie auf ihre Schichtdicken sowie auf ihre Brechungsindize hin untersucht (Abb. 90). Die Me-Gruppen haltigen Schichten weisen temperaturunabhängig Schichtdicken von etwa 100 nm auf. Die Brechungsindizes variieren innerhalb eines kleinen Fehlerbereiches kaum und zeigen mit einem Mittelwert von 1,45 nahezu den Brechungsindex von SiO<sub>x</sub> (1,46) [94].



**Abbildung 90.** Übersicht der gemessenen ellipsometrischen Daten für [a] Schichten aus Präkursor (5) und [b] Schichten aus Präkursor (21).

Die Schichtdicken und Brechungsindizes der <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten sind temperaturabhängig. Mit steigender Umwandlungstemperatur steigt der Brechungsindex von 1,37 auf 1,40. Die Schichtdicken fallen von 59 nm auf 52 nm.

Die unterschiedliche Entwicklung der Schichtdicken bei variierender Ausheiztemperatur lässt sich auf die Liganden der genutzten Präkursoren (5) und (21) zurückführen. Die Methylgruppen verbleiben über den untersuchten Temperaturbereich im Schichtgefüge, so dass keine Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke festgestellt werden kann. Währenddessen verlassen die <sup>t</sup>Bu-Gruppen die Schichten, je nach Ausheiztemperatur, mehr oder weniger stark vermutlich in Form von Isobuten. Durch den entstehenden Materialverlust verringern sich die Schichtdicken der <sup>t</sup>Bu-Gruppen-haltigen Schichten mit steigender Temperatur.

Die steigenden Brechungsindizes der <sup>t</sup>Bu-Gruppen-haltigen Schichten können darauf zurückgeführt werden, dass sich die Schichtgefüge bei höheren Temperaturen reversibel rearrangieren und damit die Schichten verdichtet werden.

## 6.4 Elektrische Untersuchung der MIS-Strukturen

Aus den im vorangegangenen Kapitel charakterisierten dielektrischen Schichten werden wie in Kapitel 3.4. beschrieben MIS-Strukturen hergestellt. Anschließend werden diese mittels IV-Messungen auf ihre elektrischen Isolationseigenschaften und mittels CV-Messung auf ihre frequenzabhängige Permittivität hin untersucht.

### Bestimmung der Leckstromcharakteristiken der Schichten

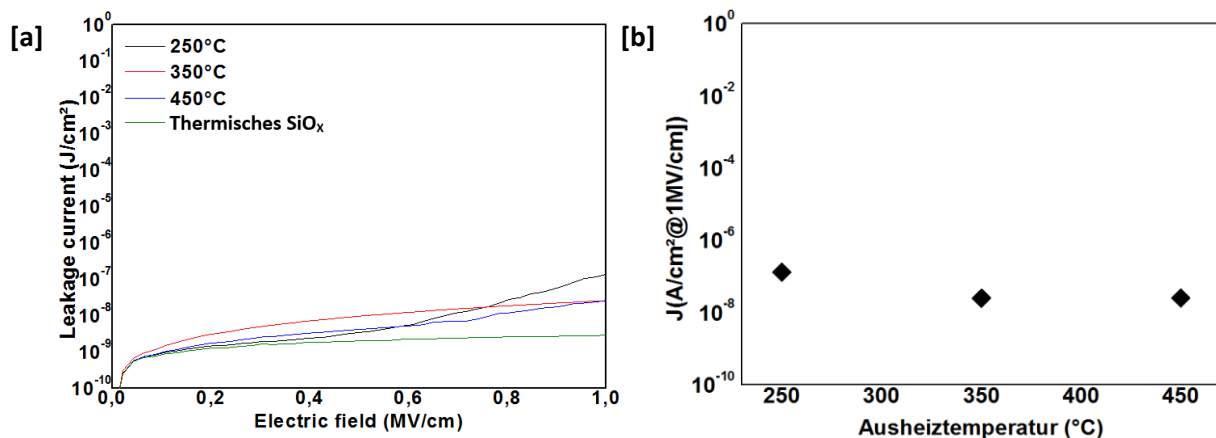
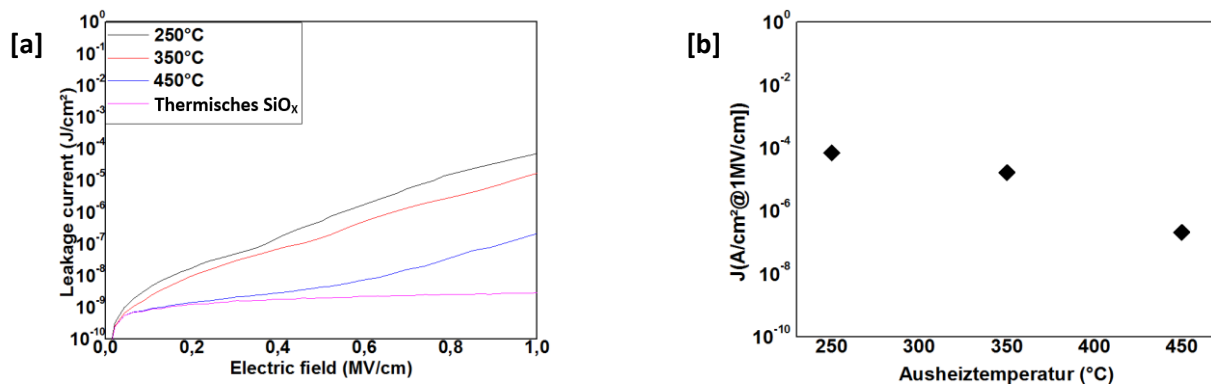


Abbildung 91. [a] Leckstrommessungen an den Me-Gruppen haltigen Schichten ausgeheizt bei 250°C, 350°C, und 450°C sowie [b] die Leckstromdichten bei 1MV/ cm.

In Abb. 91 sind [a] die Leckstromkurven für die drei Me-Gruppen haltigen Schichten bei 250 °C, 350 °C und 450 °C sowie [b] eine Übersicht gegeben. Die gegebenen Kurven entsprechen durchschnittlichen Leckstromwerten, aus jeweils vier Messungen, an jeweils unterschiedlichen Messkontakten. Als Referenz wurde eine IV-Messung an thermisch gewachsenem SiO<sub>x</sub> durchgeführt. Bis zu Feldstärken von 1 MV/ cm können weder weiche, noch harte elektrische Durchbrüche der Schichten festgestellt werden.

Bei Feldstärken von 1 MV/ cm können Leckströme von  $1,1 \cdot 10^{-7}$  A/cm² (250 °C),  $2,9 \cdot 10^{-8}$  A/ cm² (350 °C) und  $2,9 \cdot 10^{-8}$  A/ cm² (450 °C) gemessen werden. Aufgrund des großen Messfehlers bei solch kleinen Strömen, sind die Werte als gleich zu betrachten. Es liegt also keine Abhängigkeit der elektrischen Isolationseigenschaften von der Ausheiztemperatur vor.

Mit den angewendeten Messmethoden kann mit variierender Ausheiztemperatur also weder eine Änderung der Zusammensetzung, noch der Schichtmorphologie oder eine Änderung der elektrischen Isolationseigenschaften ermittelt werden.



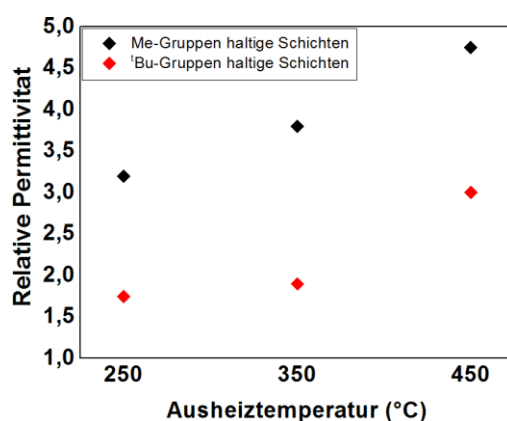
**Abbildung 92. [a]** Leckstrommessungen an den <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten ausgeheizt bei 250°C, 350°C, und 450°C sowie **[b]** die Leckstromdichten bei 1MV/ cm.

Leckströme der <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten (Abb. 92 [a] und [b]), ausgeheizt bei 250 °C, 350 °C und 450 °C, zeigen eine starke Abhängigkeit von der Tempertemperatur. Bei Feldstärken von 1 MV/ cm können Leckströme von  $6,2 \cdot 10^{-5}$  A/ cm<sup>2</sup> (250 °C),  $1,7 \cdot 10^{-5}$  A/ cm<sup>2</sup> (350 °C) und  $2,2 \cdot 10^{-7}$  A/ cm<sup>2</sup> (450 °C) gemessen werden.

Bei den ausgeheizten Schichten wurden variierende Schichtmorphologien für die jeweiligen Umwandlungstemperaturen ermittelt, wobei mit zunehmender Umwandlungstemperatur das Schichtbild verbessert werden kann. Entsprechend der verbesserten morphologischen Schichtqualität (weniger Dendrite und Krater) verbessern sich auch die elektrischen Isolationseigenschaften der dielektrischen Schichten mit zunehmender Umwandlungstemperatur.

### Bestimmung der Schichtpermittivitäten

Die hergestellten Schichten werden auch auf ihre Permittivitäten hin untersucht (Abb. 93). Für die Me-Gruppen haltigen Schichten lassen sich leicht steigende Permittivitäten für steigende Ausheiztemperaturen ermitteln. So steigt bei einer Frequenz von 1 MHz die Permittivität von 3,1 (250 °C) über 3,8 (350 °C) auf 4,7 (450 °C). Bei den <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten kann für die Frequenz von 1 MHz ein ähnliches Bild festgestellt werden. Es lassen sich leicht steigende Permittivitäten von 1,8 (250 °C) über 1,9 (350 °C) auf 3,0 (450 °C) ermitteln.



**Abbildung 93. Ergebnisse der elektrischen CV-Messungen an Me-Gruppen haltigen Schichten (schwarz) und <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten (rot) ausgeheizt bei 250°C, 350°C und 450°C bei 1 MHz.**

Bei den hergestellten Schichten handelt es sich um  $\text{SiO}_x$  mit eingelagerten Me-Gruppen beziehungsweise  $^t\text{Bu}$ -Gruppen und Lufteinschlüssen. Schichten aus reinem  $\text{SiO}_2$  weisen in CV-Messungen bei 1 MHz eine Permittivität von 3,9 auf. Luft weist eine Permittivität von etwa 1 auf. Poren können daher die Permittivität der Schichten senken.

Die Me-Gruppen haltigen Schichten zeigen einen gleichbleibenden C- und damit Me-Gruppen Gehalt. Aufgrund steigender Permittivitäten werden bei diesen Schichten weitere Verdichtungen und damit eine Reduzierung der Poren vermutet.

Die  $^t\text{Bu}$ -Gruppen haltigen Schichten zeigen mit steigender Temperatur einen absinkenden C-Gehalt von 10,5 % bei 250 °C, über 7,2 % bei 350 °C auf 3,3 % bei 450 °C. Parallel zum Verlust der  $^t\text{Bu}$ -Gruppen lässt sich allerdings auch starke Verdichtung des Materials feststellen. Die Permittivität der Schichten nähert sich aus diesen Gründen mit steigender Temperatur den Werten für Schichten aus reinem  $\text{SiO}_2$  von 3,9.

### Fazit

Präkursor (5) ermöglicht die Prozessierung homogener und dichter dielektrischer Schichten. Die Leckströme der Schichten zeigen bei Feldstärken von 1 MV/cm Leckströme von ca.  $1 \cdot 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> und sind nicht von der Ausheiztemperatur abhängig. Für die Me-Gruppen haltigen Schichten lassen sich leicht steigende Permittivitäten für steigende Ausheiztemperaturen ermittelt.

Prozessierung des Präkursors (21) resultiert in inhomogenen porösen Schichtbildern. Aufgrund der verschlechterten Schichtbildung konnten für diese Schichten verringerte elektrische Isolationseigenschaften festgestellt werden. Die gemessenen Leckströme der  $^t\text{Bu}$ -Gruppen haltigen Schichten lagen um eine bis drei Größenordnungen höher als die der Me-Gruppen haltigen Schichten. Allerdings konnten durch Erhöhung der Umwandlungstemperatur die elektrischen Isolationseigenschaften verbessert werden.

Die niedrigen  $\epsilon_r$  Werte für die aus (21) hergestellten Schichten bestätigen poröse Strukturen. Die Werte für die aus (5) prozessierten Schichten steigen mit der Prozessierungstemperatur, was auf eine Verdichtung des Materials hinweist.

## 6.5 Zusammenfassung

In Kapitel 4 wird gezeigt, dass mit sinkendem C-Gehalt in den Me-Gruppen haltigen Schichten weniger poröse und damit elektrisch dichtere Schichten erzeugt werden können. Der optimale Präkursor zur Schichterzeugung ist in Kapitel 4 das Syntheseprodukt aus der Ammonolysereaktion von Trichlormethylsilan (5). Die Me-Gruppen erweisen sich als thermisch stabil. Nach Ausheizen der Nassfilme verbleibt Kohlenstoff, welcher aus den Me-Gruppen stammt, größtenteils in den Schichten. Mit dem  $^t\text{Bu}$ -Gruppen haltigen Präkursor (21) ist es möglich, dielektrische Schichten mit geringerem C-Gehalt als mit dem Me-Gruppen haltigen Präkursor (5) herzustellen. Die  $^t\text{Bu}$ -Gruppen haltigen Schichten zeigen allerdings, trotz gesenktem C-Gehalt in den Schichten, sehr raue Oberflächentopografien auf. Dies ist eine Folge von zwei Phänomenen. Zum einen tendieren die Schichten aus den  $^t\text{Bu}$ -Gruppen haltigen Präkursoren dazu, im Schichtbildungsprozess Dendrite auszubilden. Dies resultiert wahrscheinlich aus einer erhöhten Kristallisationsneigung des Materials. Zum anderen tendieren die  $^t\text{Bu}$ -Gruppen haltigen Präkursoren eher zu vulkanartigen Materialaufwürfen. Neben den entstehenden Gasen aus den Kondensationsreaktionen und verdampfenden Lösungsmittelresten treten bei den  $^t\text{Bu}$ -Gruppen haltigen Schichten außerdem wahrscheinlich  $\beta$ -H Eliminierungsreaktionen auf, wodurch Isobuten aus den Schichten austritt.

Des Weiteren wurden die elektrischen Isolationseigenschaften der Schichten untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die gemessenen Leckströme der <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten um bis zu drei Größenordnungen höher liegen, als die der Me-Gruppen haltigen Schichten. Dies liegt wahrscheinlich an der gestörten Schichtbildung durch die zwei beschriebenen Mechanismen. Allerdings zeigte sich eine Temperaturabhängigkeit bei den Leckstrommessungen der <sup>t</sup>Bu-Gruppen haltigen Schichten. So konnten durch Erhöhung der Umwandlungstemperatur die elektrischen Isolationseigenschaften verbessert werden. Dies kann wahrscheinlich durch sinkende C-Gehalte und der damit einhergehenden Verdichtung der Schichten erklärt werden.

Unter den untersuchten Präkursoren bietet sich am ehesten das Ammonolyseprodukt aus Trichlormethylsilan bei 0°C (5) an, um lösungsprozessierte dielektrische Schichten für Transistoren herzustellen.

## 7 Methylsilazan-basierte Dünnschichttransistoren

In den vorherigen Kapiteln hat sich das Ammonolyseprodukt von Trichlormethylsilan (5) als das Präkursormaterial mit den besten elektrischen Eigenschaften (unter den untersuchten Materialien) erwiesen. Aus diesem Grunde wurden mit diesem Material lösungsprozessierte TFTs hergestellt. Die hergestellten Methylsilazan-basierten Transistoren werden mit einem Transistor mit thermisch gewachsenem Siliziumdioxid als dielektrischer Schicht verglichen.

### 7.1. Durchführung und Diskussion

#### Anfertigung der Transistorstrukturen

Für das in diesem Kapitel beschriebene Experiment wurden bottom-gate-top-contact Transistorstrukturen hergestellt. Eine dieser Transistorstrukturen wurde mit einer dielektrischen Schicht hergestellt, welche auf dem Präkursor (5) basiert. Die andere Transistorstruktur wurde mit einer thermisch gewachsenen dielektrischen Siliziumdioxidschicht mit einer Schichtdicke von 230 nm als Vergleichsmaterial hergestellt. In beiden Transistoren diente ein lösungsbasierter Mischoxidhalbleiter iXsenic® S5006 (Evonik Industries AG) als halbleitende Schicht. In Kapitel 3.4. ist die Herstellung der Transistorstrukturen beschrieben.

#### Elektrische Charakterisierung

Für den Methylsilazan-basierten Transistor, sowie für den Transistor mit thermisch gewachsenem SiO<sub>2</sub> wurden Transferkennlinien aufgenommen, welche in Abb. 94 dargestellt sind.

Nach mathematischer Auswertung, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, konnten die Beweglichkeiten  $\mu_{lin}$  im linearen Bereich der Kennlinie für die Transistorstrukturen ermittelt werden. Für den Transistor, basierend auf feuchtoxidativ hergestelltem SiO<sub>2</sub>, belief sich die Beweglichkeit  $\mu_{lin}$  auf 1.0 cm<sup>2</sup>/Vs und für den Transistor, basierend auf einer dielektrischen Schicht aus Methylsilazan, betrug die Beweglichkeit 0.3 cm<sup>2</sup>/Vs.

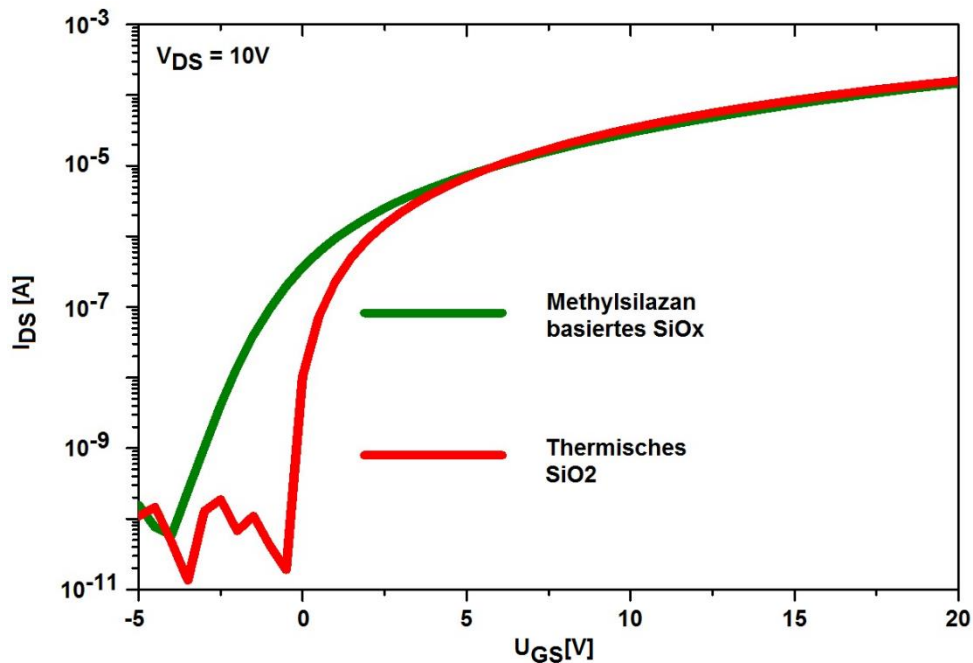


Abbildung 94. Transferkennlinie des Methylsilazan basierten Transistors (grün), sowie für einen Transistor mit thermisch gewachsenem  $\text{SiO}_2$  (rot).

Des Weiteren konnte für den Transistor mit der Methylsilazan-basierten dielektrischen Schicht eine Verschiebung der Einschaltspannung von 0 V (bei thermischem Oxid) auf etwa -4.8 V ermittelt werden. Da eine Passivierungsschicht genutzt wurde und die Messungen der Transferkennlinien unter Inertatmosphäre in einer Glovebox durchgeführt wurden, kann der Einfluss von Wasser- oder Sauerstoffadsorbaten als Begründung ausgeschlossen werden.

Vielmehr wird vermutet, dass die negative Einschaltspannung auf eine vermehrte Anzahl an Fallenzuständen in der dielektrischen Schicht zurückzuführen ist. Um dies mit Gewissheit zu sagen, ist jedoch eine tiefere Analyse der elektronischen Defekte von Dielektrikum, Halbleiter und deren Grenzfläche notwendig.

## 7.2. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden dass es möglich ist, einen Transistor mit einer dielektrischen Schicht, basierend auf dem Ammonolyseprodukt von Trichlormethylsilan, herzustellen. Die gemessenen Kurven zeigen ein klares Schaltverhalten und die Ladungsträgerbeweglichkeit liegt mit  $0,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  leicht unter der Beweglichkeit für Transistoren mit thermisch gewachsener  $\text{SiO}_x$ -Schicht. Gründe für die stark negative Einschaltspannung werden in der Defektstruktur vermutet. Für erste Versuche sind dies vielversprechende Ergebnisse. Zur weiteren Verbesserung ist eine gezielte Optimierung der einzelnen Prozessschritte sowie des Transistorlayouts wünschenswert.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

### 8.1. Zusammenfassung und Ausblick

#### Zusammenfassung

In der heutigen Displayindustrie werden Transistoren verbaut, deren dielektrische Schichten über energieaufwendige Prozesse wie CVD oder thermische Oxidation hergestellt werden. Alternativ zu den energieaufwendigen Prozessen lassen sich dielektrische Schichten auch über wirtschaftlichere Lösungsprozessierung von Präkursoren realisieren. Bei der lösungsbasierten Herstellung von dielektrischen Dünnschichten werden geeignete Präkursoren homogen auf einem Substrat aufgebracht und hier zur Reaktion gebracht. Die aktuell erreichbaren qualitativ hochwertigsten Schichten aus diesen Techniken weisen allerdings Leckstromcharakteristiken auf, welche noch nicht konkurrenzfähig gegenüber den etablierten Verfahren sind.

Die vorliegende Arbeit „Lösungsprozessierbare Silazanpräkursoren für Gate-Dielektrika“ ist in diesem Themenbereich angesiedelt und soll helfen, die Chemie der Präkursoren und den Einfluss dieser auf die dielektrischen Schichten zu verstehen. Die untersuchten Präkursormaterialien sind auf Silazanbasis.

Im ersten Arbeitsschritt, beschrieben in Kapitel 4, wird untersucht, ob das C:N-Verhältnis in Silazanpräkursoren einen Einfluss auf den Schichtbildungsprozess der dielektrischen Schichten hat. Es kann festgestellt werden, dass mit sinkendem C:N-Verhältnis der Präkursoren, der C-Gehalt der Schichten kleiner wird. Ein höherer C-Gehalt in den Schichten wird als Indiz für verbesserte Quervernetzung in den Schichten interpretiert. Durch Verbesserung der Quervernetzung können bessere Schichtbilder erzeugt werden und damit die gemessenen Leckströme der Schichten bei Feldstärken von 1 MV/cm von etwa  $1 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, bei erhöhtem schichtinternen C-Gehalt, auf etwa  $1 \cdot 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>, bei geringerem C-Gehalt reduziert werden. Ein verringertes C:N-Verhältnis der Präkursoren kann durch Maximierung des Chlorgehaltes in den Ammonolyseprodukten, welche zur Herstellung der Silazanpräkursoren genutzt werden, erreicht werden. Dieser Optimierungsansatz ist allerdings auf die Verwendung von drei Chloratomen pro Siliziumatom beschränkt. Optimale Schichteigenschaften lassen sich also, im Falle von Chlorsilanedukten mit Methylsubstituenten, für Trichlorsilane erhalten.

Im zweiten Arbeitsschritt, beschrieben in Kapitel 5, soll daher der synthetische Zugang zu Präkursoren, basierend auf den Ammonolyseprodukten von Trichlorsilanen mit anderen organischen Substituenten, gefunden werden. Da Trichlorsilane bei der Reaktion mit NH<sub>3</sub> unterschiedlichsten Reaktionen unterliegen können wird untersucht, inwiefern ein alternativer H-, Alkyl- oder Arylsubstituent und variierende Umsetzungstemperaturen die Ammonolyseprodukte von Trichlorsilanen beeinflussen. Für die Ammonolyse von Trichlortertiärbutylsilan kann Cyclotrisilazan [<sup>t</sup>BuSi(NH)(NH<sub>2</sub>)]<sub>3</sub> als HCl-Addukt durch Einkristall XRD-Strukturanalysen nachgewiesen werden. Vermutlich bilden sich derartige Hydrochloride bei Ammonolysen von Trichlorsilanen immer und werden als metastabile Zwischenstufen durchlaufen. Bei einigen Substituenten, wie zum Beispiel <sup>t</sup>Bu-Gruppen, können diese stabilisiert werden. Für die Ammonolyse von Trichlorphenylsilan kann die Existenz eines noch nicht beschriebenen Moleküls, Bis(dichlorphenylsilyl)amin, erstmals nachgewiesen werden.

Allgemein lässt sich der Trend beobachten, dass die Umsetzungstemperatur und der sterische Anspruch der Substituenten starken Einfluss auf die Reaktionsprodukte hatten. Bei geringerer Reaktionstemperatur und sterisch anspruchsvolleren Substituenten wurden die Ammonolyse-Kondensations-, und die Polymerisationsreaktionen gehemmt. Als das vielversprechendste Material für weiterführende Arbeiten erwies sich das Ammonolyseprodukt aus Trichlormethylsilan mit einem C:N-Verhältnis von 0,8.

Im nächsten Arbeitsschritt, beschrieben in Kapitel 6, ist die Umwandlung verschiedener Silazanpräkursoren, der Einfluss der Implementierung von thermisch instabilen Substituenten (<sup>t</sup>Bu-Si) und der Einfluss variierender Ausheiztemperaturen auf den C-Gehalt der Schichten, auf den Schichtbildungsprozess sowie auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass der C-Gehalt der Schichten über Variation dieser Parameter gesenkt werden kann. Die Implementierung von <sup>t</sup>Bu Substituenten führt allerdings zu verschlechterter Schichtqualität. Auch die gemessenen Leckströme dieser Schichten bei 1 MV/ cm fallen daher, je nach Umwandlungstemperatur, mit  $6,2 \cdot 10^{-5}$  A/ cm<sup>2</sup>,  $1,7 \cdot 10^{-5}$  A/ cm<sup>2</sup> und  $2,2 \cdot 10^{-7}$  A/ cm<sup>2</sup> höher aus als bei Schichten aus einem Silazanpräkursor mit Me Substituenten (etwa  $1 \cdot 10^{-8}$  A/ cm<sup>2</sup>).

Im darauf folgenden Arbeitsschritt, beschrieben in Kapitel 7, ist untersucht ob es möglich ist, einen funktionsfähigen lösungsprozessierten Transistor mit dem Silazanpräkursor (5) zu realisieren. Mit leichten Abweichungen im Kohlenstoff- sowie im Stickstoffanteil entspricht die chemische Zusammensetzung von Syntheseprodukt (5) weitgehend der des HMSQ mit der Summenformel Si<sub>6</sub>(NH)<sub>9</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> bzw. CH<sub>3</sub>Si(NH)<sub>1,5</sub>.

Die guten Leckstromwerte von Schichten welche auf diesem Präkursor basieren machen das Material sehr vielversprechend. Im Kapitel gelingt es, einen funktionsfähigen Transistor herzustellen. Allerdings erweist sich dieser gegenüber einem Transistor, welcher eine klassisch oxidativ hergestellte dielektrische Schicht nutzt, als qualitativ geringfügig schlechter. Zum einen bewegen sich die Beweglichkeitswerte mit 0,3 cm<sup>2</sup>/ Vs unter den Werten des Transistors mit thermischem Oxid, der eine Beweglichkeit von 1,0 cm<sup>2</sup>/ Vs zeigt. Zum anderen kann eine Verschiebung der Einschaltspannung von etwa 4,8 V festgestellt werden. Dies wird auf eine erhöhte Ladungsträgerdichte innerhalb des Dielektrikums zurückgeführt.

### Ausblick

Das Thema dieser Dissertation „Lösungsprozessierbare Silazanpräkursoren für Gate-Dielektrika“ behandelt ein sehr komplexes interdisziplinäres Forschungsgebiet. Im Zuge dieser Arbeit konnten einige Fortschritte erzielt werden, allerdings konnten einige Forschungen nicht in der gewünschten Ausführlichkeit behandelt werden.

Innerhalb des Kapitels 5 kann innerhalb der Ammonolyseprodukte von Trichlortertiärbutylsilan eine chlorhaltige metastabile Zwischenstufe nachgewiesen werden, welche wahrscheinlich bei allen Ammonolysen von Trichlorsilanen durchlaufen wird. Der Reaktionsmechanismus und die Natur dieser konnten allerdings im Zuge dieser Dissertation nicht vollständig aufgeklärt werden. Weitere Untersuchungen zur Natur und zur Stabilität der Zwischenstufe könnten in Zukunft helfen, Silazanpräkursoren effektiver zu synthetisieren.

Neben dem Einfluss des Präkursors auf die dielektrischen Schichten konnte in Kapitel 4.3. gezeigt werden, dass die Umwandlungsreaktionen der Silazanpräkursoren in die dielektrischen Schichten einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtqualität hat. Neben der Optimierung des Präkursormaterials sollten daher in zukünftigen Arbeiten prozesstechnische Verbesserungen angestrebt werden.



## 8.2. Summary and Outlook

### Summary

In the display industry transistors are used, whose dielectric layers are produced through energy-intensive processes such as CVD or thermal oxidation. Alternatively to these energy-intensive processes dielectric layers can be realized via solution based processing of precursors. In the solution based processing of dielectric thin films suitable precursors are homogeneously applied onto a substrate. Here a chemical reaction is initiated in order to produce the dielectric layer.

However, the current achievable highest quality layers of these techniques have leakage current characteristics, which are not yet competitive with the established procedures.

The present work "Lösungsprozessierbare Silazanpräkursoren for gate dielectrics" is located in this field. The work is intended to help understand the chemistry of the precursors and to understand the influence of these chemicals to the dielectric layers. The examined precursor materials are based on silazanes.

In the first step, described in Chapter 4, it is investigated whether the C:N-ratios in silazane based precursors have an influence on the film formation process of the dielectric layers or not. With decreasing C:N-ratios of the precursors, the C content of the layers got reduced. A higher C-content in the layers is interpreted as an indication of improved crosslinking in the layers. By improving the crosslinking it is possible to generate better layer morphologies. Thus it is possible to decrease the leakage currents of the layers at field strengths of 1 MV / cm from about  $1 \cdot 10^{-4}$  A / cm<sup>2</sup>, at elevated C-content in the layers, to about  $1 \cdot 10^{-8}$  A / cm<sup>2</sup>, at reduced C-content in the layers. To synthesize the precursors ammonolysis of chlorosilanes was carried out. The reduction of the C:N-ratios of the precursors can be achieved by maximizing the chlorine content in the chlorosilanes. This optimization approach is limited to the use of three chlorine atoms per silicon atom.

The second step, described in Chapter 5, is therefore the attempt to get the access to precursors based on the ammonolysis of trichlorosilanes with varying organic silicon substituents. It is investigated, to what extent an alternative H, alkyl or aryl substituents and varying reaction temperatures affect the ammonolysis of trichlorosilanes. Analytics on the ammonolysis products of C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>SiCl<sub>3</sub> show a not yet described chlorine containing composite. Presumably, this composites are always formed as metastable intermediates during the ammonolysis of trichlorosilanes. For some substituents, such as <sup>t</sup>Bu-groups, those intermediates can be stabilized. Analytics on the ammonolysis products of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub> show the not yet described molecule bis(dichlorophenylsilyl)amine.

In general, the trend that the reaction temperature and the steric hindrance of the substituents had strong influence on the reaction mechanisms could be observed. At lower reaction temperature and bulkier substituents ammonolysis-, condensation-, and polymerization reactions were inhibited. The ammonolysis product of trichlorosilane is shown to be the most promising material for further research. It has a C:N-ratio of 0.8.

In the next step, described in Chapter 6, the impact of the implementation of thermally instable substituents and varying annealing temperatures on the carbon content of the layers on the film formation process and on the electrical properties of the layers is investigated.

It can be found that the C-content of the layers can be varied by these parameters. However, the implementation of thermally unstable <sup>t</sup>Bu-Si substituents leads to mechanical stress inside the films during the conversion process and to correspondingly deteriorated film quality. Consequently the leakage currents of these layers are increased compared to layers without implemented unstable substituents. Depending on the transition temperature the layers show leakage currents from

$6.2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  over  $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  to  $2.2 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  at  $1 \text{ MV/cm}$  which is higher than the leakage current of layers based on Me silazane precursors (about  $1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ).

In the next step, described in Chapter 7, it is examined if it is possible to realize a workable solution-based transistor. For that the silazane precursor (5) is used to create dielectric layers.

With slight variations in the carbon and nitrogen content this precursor corresponds approximately to HMSQ with the formula  $\text{Si}_6(\text{NH})_9(\text{CH}_3)_6$  or  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NH})_{1.5}$ . Dielectric layers based on this material showed leakage currents of about  $1.0 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  at  $1 \text{ MV/cm}$ . The material is therefore very promising. In this chapter it is shown that it is possible to produce a functional transistor. However, this transistor is not competitive compared to a transistor whose dielectric layer was produced by classic oxidation. On the one hand the transistor shows mobility values of  $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . A classically produced transistor shows  $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  with the same semiconductor. On the other hand, a shift in the onset voltage of about 4.8 volts can be detected. This is attributed to an increased trap density within the dielectric.

### Outlook

This thesis "Lösungsprozessierbare siloxane precursors for gate dielectrics" dealt with a very complex interdisciplinary research field. In the course of this work, some progress was made, however, it was not possible to treat all research topics in the desired detail.

Within Chapter 5 a chlorine-containing metastable intermediate can be found in the ammonolysis products of  $t\text{-Bu-trichlorosilane}$ . Most likely these intermediates have to be generally passed in ammonolysis reactions of trichlorosilanes. The reaction mechanism and the exact nature of the intermediate however could not be fully analysed. Further studies on the nature and stability of the intermediate stage could help in future target-orientated synthesis of silazanes.

Besides the influence of the precursor on the dielectric layers in Chapter 4.3. it could be shown that the conversion reactions of silazane precursors have a decisive influence on the film quality. Besides the optimization of the precursor material the process technology should be improved in future projects.

## 9 Bibliografie

### 9.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.	[a] Vereinfachter Querschnitt durch einige TFT LCD Pixel nach [4] und [b] Schemazeichnung zur Aktivmatrixschaltung der Flüssigkristalle über TFTs nach [5].	15
Abbildung 2.	Aufbau eines „bottom gate - top contact“ Transistors.	15
Abbildung 3.	Bandstrukturen für eine ideale Metall-Dielektrikum-Halbleiter-Kapazität eines n-Halbleiters bei [a] keiner angelegten Spannung, [b] einer angelegten negativen Spannung sowie [c] einer angelegten positiven Spannung nach [7].	16
Abbildung 4.	Beispielhafte Transferkennlinie nach [8] und dazugehöriger Messschaltkreis.	17
Abbildung 5.	IV-Messaufbau nach [10].	18
Abbildung 6.	Übersicht über die verschiedenen Leckstrommechanismen. [a] Direktes Tunneln, [b] Fowler Nordheim Tunneln, [c] Tunneln über Fehlstellen, [d] Schottky-Emission, und [e] Poole Frenkel Emission nach [11].	20
Abbildung 7.	Entstehungsprozess eines [b] weichen und eines [c] harten Durchbruchs nach [13].	20
Abbildung 8.	Frequenzabhängige relative Permittivität $\epsilon_r$ und zugehörige Polarisationsmechanismen nach [15].	21
Abbildung 9.	Schematische Darstellung der Polarisationsmechanismen. [a] Elektrische Polarisation, [b] Orientierungspolarisation, [c] ionische Polarisation und [d] Grenzflächenpolarisation von Materialien in einem Kondensator bei ausgeschaltetem (links) und eingeschaltetem Feld (rechts) nach [11].	22
Abbildung 10.	Beispielhafte CV-Kurve nach [10].	24
Abbildung 11.	Übersicht über die lösungsbasierten Beschichtungstechniken. [a] Spin-Coating, [b] chemische Badabscheidung, [c] Dip Coating [d] Messerrakeln, [e] Spiralrakeln, [f] Schlitzdüsenbeschichtung, [g] Sprühbeschichtung, [h] Siebdruck und [i] Tintenstrahldruck nach [3].	28
Abbildung 12.	Mikroskopaufnahme des Schichtbildes einer dielektrischen SiO <sub>x</sub> Schicht basierend auf Tetraethylorthosilicat (TEOS) aus [48].	31
Abbildung 13.	Synthese eines Silylenes nach Wieberg [56]	34
Abbildung 14.	Synthese eines Silylenes nach Klingebiel [57].	34
Abbildung 15.	Negative Hyperkonjugation innerhalb eines [a] Silylaminos sowie [b] gebildete neue Bindung mit Doppelbindungsanteil.	35
Abbildung 16.	Stereochemie eines [a] Trimethylaminos sowie eines [b] Trisilylaminos.	35
Abbildung 17.	Donor-Akzeptor Bindungen in Siliziumverbindungen am Beispiel F <sub>4</sub> Si(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> nach [44].	36
Abbildung 18.	Bei der Umsetzung von Trichlorsilanen mit Ammoniak mögliche Reaktionen [a] Ammonolyse, [b] Kondensation, sowie [c] Polymerisation in Anlehnung an [59] und [81]. [46] [47]	36
Abbildung 19.	Ammonolyse- und Kondensreaktionen von Monochlorsilanen nach [59].	37
Abbildung 20.	Ammonolyse- und Kondensreaktionen von Dichlorsilanen nach [66].	38

Abbildung 21.	Resultierende [a] Cyclotrisilazane und [b] Cyclotetrasilazane aus Ammonolysereaktionen mit Dichlorsilanen mit zwei verschiedenen, sowie [c] ein resultierendes Cyclotrisilazan aus Ammonolysereaktionen mit Dichlorsilangemischen mit gesamt vier verschiedenen Substituenten $R_1 - R_4$ .	39
Abbildung 22.	Ammonolyse- und Kondensreaktionen von Trichlorsilanen in Anlehnung an [59] und [81].	40
Abbildung 23.	Silsesquiazane mit der Summenformel $R_6Si_6(NH)_9$ ( $R = C_2H_5, CH_3$ ) nach [79].	40
Abbildung 24.	Ammonolyseprodukt aus Methyltris(n-propylamino)silan nach [80].	41
Abbildung 25.	Ammonolyseprodukte verschiedener Trichlorsilane nach [81].	41
Abbildung 26.	Ammonolyse- und Kondensreaktionen von Tetrachlorsilanen nach [59].	42
Abbildung 27.	Ammonolyseprodukte aus Dichlorisobutylmethylsilan und Trichlorisobutylmethylsilan.	42
Abbildung 28.	Ammonolyseprodukte aus Dichlorisobutylmethylsilan und Trichlorononylsilan.	42
Abbildung 29.	Katalysierte Dehydrokopplungsreaktion	43
Abbildung 30.	Katalysatorunterstützte Dehydrokopplungsreaktion zur Silazansynthese nach [88].	43
Abbildung 31.	Ammonolysereaktion und anschließende Dehydrokopplungsreaktion von Dichlorsilan.	44
Abbildung 32.	Synthese einer Hilfsbase nach [59].	44
Abbildung 33.	Bildung eines Reaktionsproduktes aus einem Diaminosilan mit einem Dichlorsilazan.	44
Abbildung 34.	Bildung eines zyklischen Reaktionsproduktes aus einem Diaminosilan mit einem Dichlorsilazan.	45
Abbildung 35.	Prozessschema zur Synthese und Aufreinigung der Silazane unter Inertgasbedingungen.	46
Abbildung 36.	Herstellprozess der dielektrischen Schichten.	49
Abbildung 37.	Herstellprozess der MIS Probeschichten.	50
Abbildung 38.	Herstellung der Transistoren.	51
Abbildung 39.	Ergebnisse der Elementaranalytik an den 5 Silazanmischungen.	53
Abbildung 40.	Infrarotspektren der der Silazanmischungen (1), (2), (3), (4) und (5) (Bruker, Alpha-P).	54
Abbildung 41.	Spektrenabschnitte bei [a] $3075\text{cm}^{-1} - 2880\text{cm}^{-1}$ sowie bei [b] $1230\text{cm}^{-1} - 850\text{cm}^{-1}$ der Infrarotspektren der fünf synthetisierten Silazanpräkursormischungen (Bruker, Alpha-P).	55
Abbildung 42.	$^{29}\text{Si}$ -NMR Spektroskopie der Silazanmischungen [a] (1), [b] (2), [c] (3), [d] (4) und [e] (5) (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , externer Si-Standard).	56
Abbildung 43.	[a] Hexamethylcyclotrisilazan HMCTS (etwa -4,00 ppm), [b] Octamethylcyclotetrasilazan OMCTS (etwa -7,61 ppm) sowie [c] Hexamethylsilsesquiazan HMSQ (etwa - 23,78 ppm).	57
Abbildung 44.	Von links nach rechts: dielektrische Schichten (I) - (V) hergestellt aus den Silazanmischungen (1) – (5).	58
Abbildung 45.	Ergebnisse der REM-EDX Analytik in grafischer und tabellarischer Form.	58
Abbildung 46.	Exemplarische Mikroskopiebilder der Probeschichten [a] (I), und [b] (III).	59
Abbildung 47.	Rasterkraftmikroskopie in 2000-facher Vergrößerung der Schichten [a] (I), [b] (II), [c] (III), [d] (IV), und [e] (V) sowie [f] aus den Abbildungen abgeleitete Rauigkeitswerte.	60

Abbildung 48.	Vermuteter Entstehungsprozess der kraterartigen Materialaufwürfe mit den Phasen [a] Ausgangszustand, [b] Gasaufstieg, [c] Kraterbildung, [d] Kraterausbruch und [e] Endzustand	61
Abbildung 49.	Rasterkraftelektronenmikroskopie der kraterartigen Materialaufwürfe auf Schicht (I) mit 2000-facher Vergrößerung.	62
Abbildung 50.	Ellipsometrische Bestimmung der Schichtdicke (schwarz) und des Brechungsindex (blau) der fünf Schichten.	62
Abbildung 51.	Werte für die gemessenen Rauigkeiten zum gemessenen relativen C-Gehalt.	63
Abbildung 52.	Zusammenhänge zwischen den Präkursorseigenschaften und den Schichteigenschaften.	64
Abbildung 53.	Hergestellte MIS-Strukturen Von links nach rechts: Schicht (I), (II), (III), (IV) und (V).	64
Abbildung 54.	Leckstrommessungen der hergestellten MIS-Strukturen [a] – [e] sowie aus den Messungen abgeleitete durchschnittliche Leckströme bei Feldstärken von 1 MV/ cm [f].	65
Abbildung 55.	Abhängigkeit der gemessenen Leckströme von den gemessenen Rauigkeiten.	66
Abbildung 56.	Zusammenhänge zwischen den Präkursorseigenschaften, den Schichteigenschaften und den gemessenen Leckströmen durch die Schichten.	67
Abbildung 57.	Durchgeführte Ammonolysereaktionen an Trichlormethylsilan.	69
Abbildung 58.	$^{29}\text{Si}$ NMR Spektren der Präkursormaterialien bei [a] 0°C (5) und bei [b] -60°C (10) (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , externer Si-Standard).	71
Abbildung 58.	El-MS an Präkursor (5) (MS Ion Trap Bruker Daltonic Esquire 4000).	71
Abbildung 60.	[a] Gemessenes Isotopenmuster und [b] theoretisches Isotopenmuster des HMSQs [b].	71
Abbildung 61.	Infrarotspektrum des Ammonolyseproduktes (5) (Bruker, Alpha-P).	72
Abbildung 62.	Durchgeführte Ammonolysereaktionen an Trichlorphenylsilan.	73
Abbildung 63.	$^{29}\text{Si}$ NMR Spektren der Präkursormaterialien bei [a] 0°C (15) und bei [b] -60°C (16) (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , externer Si-Standard).	74
Abbildung 64.	Chromatogramm des Ammonolyseprodukt (16).	75
Abbildung 65.	GC-El-MS der Produktfraktion aus Ammonolyseprodukt (16), welche bei einer Retentionszeit von 24,37 Minuten im Chromatogramm zu erkennen war (Agilent MSD 5973).	75
Abbildung 66.	Strukturformel des Bis(dichlorphenylsilyl)amines.	76
Abbildung 67.	[a] Theoretisches Isotopenmuster des Bis(dichlorphenylsilyl)amines und [b] gemessenes Isotopenmuster.	76
Abbildung 68.	Infrarotspektrum des Ammonolyseproduktes (16) (Bruker, Alpha-P).	77
Abbildung 69.	Durchgeführte Ammonolysereaktionen an Trichlortertiärbutylsilan.	79
Abbildung 70.	$^{29}\text{Si}$ NMR Spektren der Präkursormaterialien bei [a] 0°C (21) und [b] bei -60°C (22) (500 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ , externer Si-Standard).	79
Abbildung 71.	Chromatogramm des Ammonolyseproduktes (21).	80
Abbildung 72.	Infrarotspektrum des Ammonolyseproduktes (21) (Bruker, Alpha-P).	81
Abbildung 73.	Kristalle des Tertiärbutylsilan Mischpräkursors mit charakteristischer Stäbchenform.	83
Abbildung 74.	[a] Valenzstrichformel des Onium-Komplexes, [b] Kugel-Stab-Modell des Onium-Komplexes sowie [c] Kugel-Stab-Modell des Gesamtmolekularverbundes.	83
Abbildung 75.	Thermogravimetrische Analytik mit 5°C/ min an Präkursorgemisch (21).	84
Abbildung 76.	Durchgeführte Ammonolysereaktionen an Trichlorsilan in Hexan.	85

Abbildung 77.	Durchgeführte Ammonolysereaktionen an Trichlorsilan in Xylol.	85
Abbildung 78.	<sup>29</sup> Si NMR Spektren des Präkursors (28) [a] nach Synthese und [b] nach 5 Monaten Lagerung unter N <sub>2</sub> (500 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , externer Si-Standard).	86
Abbildung 79.	Postulierte Reaktion von Trichlorsilanen mit NH <sub>3</sub> .	88
Abbildung 80.	IR Spektren der 2 genutzten Syntheseprodukte [a] (5) und [b] (21).	89
Abbildung 81.	IR Spektren [a] der Schichten aus (5) und [b] der Schichten aus (21) (Nexus, Thermo Scientific).	90
Abbildung 82.	Ergebnisse der REM-EDX Analytik an Schichten aus Silazanpräkursor [a] (5) und [b] (21).	91
Abbildung 83.	[a] α-H Eliminierung, [c] β-H Eliminierung, sowie [b] und [d] radikalische Eliminierungen kohlenstoffhaltiger Substituenten am Siliziumatom.	92
Abbildung 84.	Optische Mikroskopie an drei Schichten aus (5) ausgeheizt bei [a] 250°C, [b] 350°C und [c] 450°C.	93
Abbildung 85.	Optische Mikroskopie an drei Schichten aus (21) ausgeheizt bei [a] 250°C, [b] 350°C und [c] 450°C.	94
Abbildung 86.	Zwei- und dreidimensionale Darstellungen der AFM Topografiedaten von dielektrischen Schichten aus (5) ausgeheizt bei [a] [b] 250°C, [c] [d] 350°C und [c] [f] 450°C.	94
Abbildung 87.	Zwei- und dreidimensionale Darstellungen der AFM Topografiedaten von dielektrischen Schichten aus (21) ausgeheizt bei [a] [b] 250°C, [c] [d] 350°C und [e] [f] 450°C.	95
Abbildung 88.	Rasterkraftmikroskopisch ermittelte Rauigkeitswerte der dielektrischen Schichten.	96
Abbildung 89.	Rasterelektronenmikroskopische Abbildung der [a] Dendritbildung und der [b] Kraterbildung auf den <sup>t</sup> Bu-Gruppen haltigen Schichten.	96
Abbildung 90.	Übersicht der gemessenen ellipsometrischen Daten für [a] Schichten aus Präkursor (5) und [b] Schichten aus Präkursor (21).	97
Abbildung 91.	[a] Leckstrommessungen an den Me-Gruppen haltigen Schichten ausgeheizt bei 250°C, 350°C, und 450°C sowie [b] die Leckstromdichten bei 1MV/ cm.	98
Abbildung 92.	[a] Leckstrommessungen an den <sup>t</sup> Bu-Gruppen haltigen Schichten ausgeheizt bei 250°C, 350°C, und 450°C sowie [b] die Leckstromdichten bei 1MV/ cm.	99
Abbildung 93.	Ergebnisse der elektrischen CV-Messungen an Me-Gruppen haltigen Schichten (schwarz) und <sup>t</sup> Bu-Gruppen haltigen Schichten (rot) ausgeheizt bei 250°C, 350°C und 450°C bei 1 MHz.	99
Abbildung 94.	Transferkennlinie des Methylsilazan basierten Transistors (grün), sowie für einen Transistor mit thermisch gewachsenem SiO <sub>2</sub> (rot).	102

## 9.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Leitungsbandabstände sowie die Valenzbandabstände verschiedener dielektrischer Materialien zu dem häufig eingesetzten Halbleitermaterial IGZO nach [17].	24
Tabelle 2. Schichteigenschaften lösungsprozessierter dielektrischer Schichten aus PHPS bei variierender Ausheiztemperatur nach [49].	32
Tabelle 3. Genutzte Chlorsilane.	45
Tabelle 4. Ausbeuten an Niederschlag und Vakuumdestillat der durchgeführten Ammonolysereaktionen.	47
Tabelle 5. Umgesetzte Ammonolyseprodukte.	52
Tabelle 6. Umgesetzte Ammonolyseprodukte.	53
Tabelle 7. Detektierte infrarotaktive Schwingungen der Ammonolyseprodukte (1) bis (5) [90] [91] [92].	54
Tabelle 8. Detektierte infrarotaktive Schwingungen des Ammonolyseproduktes (5) [94] [95] [96] [97].	72
Tabelle 9. Elementaranalytik an Präkursor (5).	73
Tabelle 10. Systematische chemische Verschiebungen von $\text{SiCl}_4$ zu $\text{Si(OMe)}_4$ und von $\text{PhSiCl}_3$ zu $\text{PhSi(NHR)}_3$ [97].	74
Tabelle 11. Detektierte Infrarotaktive Schwingungen des Ammonolyseproduktes (16) [94] [95] [96] [97].	77
Tabelle 12. Elementaranalytik an Präkursor (16).	78
Tabelle 13. GC-MS Ergebnisse des Ammonolyseproduktes (21) mit Anzahl der Chloratome, abgeleitet aus den Isotopenmustern (Agilent MSD 5973).	80
Tabelle 14. Detektierte Infrarotaktive Schwingungen des Ammonolyseproduktes (21) [94] [95] [96] [97].	82
Tabelle 15. Literaturwerte für Anregungsbereiche von N-H Bindungen unterschiedlich ausgeprägten s-Charakters [94] [97].	82
Tabelle 16. Elementaranalytik an Präkursor (21).	84
Tabelle 17. Übersicht über wichtige Materialkenngrößen, die die Nutzbarkeit der Materialien als Präkursoren für dielektrischen Schichten bestimmen.	87
Tabelle 18. Ergebnisse der Verbrennungsanalytik an den 2 genutzten Präkursoren (5) und (21).	89
Tabelle 19. Detektierte Infrarotaktive Schwingungen der prozessierten Schichten aus den Präkursorsystemen (5) und (21) [94] [95] [96] [97].	90

### 9.3. Literaturverzeichnis

- [1] Street, R. Thin film transistors. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2007 - 2022.
- [2] Jeong, S.; Moon, J. Low-temperature, solution-processed metal oxide thin film transistors. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1243-1250
- [3] Ginley, D. S.; O`Hayre, R.; Pasquarelli, R.M. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 11, 5406 - 5441.
- [4] Wikipedia. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Color\\_TFT-LCD\\_Layout.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Color_TFT-LCD_Layout.png)  
(Version vom 07.12.2015)
- [5] Mark Kuckian Cowan. [http://www.battlesnake.co.uk/\\_uni/lcd.htm](http://www.battlesnake.co.uk/_uni/lcd.htm)  
(Version vom 07.12.2015)
- [6] IHS Technology.  
[http://www.displaysearch.com/cps/rde/xchg/displaysearch/hs.xsl/131206\\_growing\\_tv\\_sizes\\_boost\\_overall\\_display\\_market.asp](http://www.displaysearch.com/cps/rde/xchg/displaysearch/hs.xsl/131206_growing_tv_sizes_boost_overall_display_market.asp)  
(Version vom 07.12.2015)
- [7] Waser, R. Nanoelectronics and Information Technology – Advanced Electronic Materials and Novel Devices; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2005.
- [8] Jaehnike, F. Stabilitätsphänomene in lösungsprozessierten Metalloxid Dünnschichttransistoren. Doktorarbeit, Ruhruniversität Bochum, 2014.
- [9] Kuo, Y. Plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride as a gate dielectric film for amorphous silicon thin film transistors—a critical review. *Vakuum*, **1998**, 51, 741 - 745.
- [10] Jaehnicke, F. Einfluss des Mischungsverhältnisses lösungsprozessierbarer Metalloxide auf die dielektrischen Eigenschaften. Diplomarbeit, Ruhruniversität Bochum, 2011.
- [11] Sze, M. S. Physics of Semiconductor Devices; John Wiley & Sons: Chichester, England, 2007.
- [12] Toriumi, A.; Satake, H. A Study of Dielectric Breakdown Mechanism through the Statistical Analysis of Post-Breakdown Resistance of Thin SiO<sub>2</sub> Films. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2000**, 1, 181 - 186.
- [13] Endres, R. Gate-Last-Prozessintegration und elektrische Bewertung von High-k-Dielektrika und Metall-Elektroden in MOS-Bauelementen. Doktorarbeit, *Technische Universität Darmstadt*, 2011.



- [14] Bentarz, H. Transport in Metal-Oxide-Semiconductor Structures Mobile Ions Effects on the Oxide Properties; Springer: Berlin, Deutschland, 2011.
- [15] Choi, J.; Mao, Y.; Chang, J. Development of Hafnium Based high-k Materials-A Review. *Mat. Sci. Eng., R.* **2011**, 72, 97 - 136.
- [16] Robertson, J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Rep. Prog. Phys.* **2005**
- [17] Ghaffarzadeh, K. Transport and Instability Mechanisms in Oxide Semiconductor Thin Film Transistors. Doktorarbeit, University College London, 2011.
- [18] Chun, J.; Reuvekamp, P. G.; Chen, D.; Lin, C.; Kremer, R. K. Promising high-k dielectric permittivity of pyrochlore-type crystals of  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ . *J. Mater. Chem. C.* **2015**, 3, 491 - 494.
- [19] Meena, J. S.; Chu, M.C.; Wu, C.S.; Chang, F.C.; Ko, F.H. Highly reliable  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{HfO}_2$  stacked Heterostructure to Fully Flexible Poly-(3-hexylthiophene) Thin-Film Transistor, *Org. Electron.* 2011, **12**, 1414 - 1421.
- [20] Ludsteck, A. Optimierung von Gate-Dielektrika für die MOS Technologie. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2005.
- [21] Nag, M.; Bhoolokam, A.; Steudel, S.; Genoe, J.; Groeseneken, G.; Heremans, P; Impact of the Low Temperature Gate Dielectrics on Device Performance and Bias-Stress Stabilities of a-IGZO Thin-Film Transistors. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2015**, 4, N 99 - N 102.
- [22] Bousbih, R.; Dimassi, W.; Haddadi, I.; Ezzaouia, H. The effect of thermal annealing on the properties of PECVD hydrogenated silicon nitride. *Phys. Status Solidi C.* **2012**, 9, 2189 - 2193.
- [23] Lin, C. P.; Bing-Yue, T; Yang, M. J.; Huang, R. H. High-performance poly-silicon TFTs using  $\text{HfO}_2$  gate dielectric. *IEEE Electr. Device L.* **2006**, 27, 360 - 363.
- [24] Kuo, Y. PECVD Silicon Nitride as a Gate Dielectric for Amorphous Silicon Thin Film Transistor. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 186-190.
- [25] Sun, J.; Zhang, B.; Katz, H.E. Materials for Printable, Transparent, and Low-Voltage Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 29 - 45.
- [26] Kim, M.G.; Kanazidis, M.A.; Facchetti, A.; Marks, T.J. Low-temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing. *Nat. Mater.* **2012**, 10, 382 - 388.
- [27] Mitzi, D.B. Solution Processing of Inorganic Materials; John Wiley & Sons: Chichester, England, 2009.

- [28] Myny, K.; Smout, S.; Rockele, M.; Bhoolokam, A.; Ke, T.H.; Streudel, S.; Cobb, B.; Gulati, A.; Rodriguez, F.G.; Obata, K.; Marinkovic, M.; Pham, D.V.; Hoppe, A.; Gelinck, G.H.; Genoe, J. Dehaene, W.; Heremans, P. A thin-film microprocessor with inkjet print-programmable memory. *Sci. Rep.* **2014**, 4.
- [29] Koo, C.Y.; Song, K.; Jung, Y.; Yang, W.; Kim, S.H.; Jeong, S.; Moon, J. Enhanced Performance of Solution-Processed Amorphous LiYInZnO Thin-Film Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2012**, 4, 1456 – 1461.
- [30] Hennek, J.W.; Kim, M.G.; Kanatzidis, M.G.; Facchetti, A.; Marks, T.J. Exploratory combustion synthesis: amorphous indium yttrium oxide for thin-film transistors. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 9592 - 9596.
- [31] Xu, X.; Tong, S.J.; Feng, L.; He, S.; Jin, Y. Solution-Processed Zinc Oxide Thin-Film Transistors With a Low-Temperature Polymer Passivation Layer. *IEEE Electr. Device L.* **2012**, 33, 1420 - 1422.
- [32] Jeong, S.; Lee, J.-Y.; Ham, M.H.; Song, K.; Moon, j.; Seo, Y.H.; Ryu, B.H.; Choi, Y. Bendable thin-film transistors based on sol–gel derived amorphous Ga-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductors. *Superlattices Microstruct.* **2013**, 59, 21 - 28.
- [33] Kim, G.H.; Ahn, B.D.; Shin, H.S.; Jeong, W.H.; Kim, H. J. Effect of indium composition ratio on solution-processed nanocrystalline. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94.
- [34] Manouni, A.E.; Manjon, F. J.; Mollar, M.; Mari, B.; Gomez, R.; Lopez, M.C.; Ramos-Barrado, J. R. Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis. *Superlattices Microstruct.* **2013**, 39, 185 - 192.
- [35] Aegerter, M.A.; Aleida, R.; Soutar, A.; Tadanaga, K.; Yang, H.; Watanabe, T. Coatings made by sol–gel and chemical nanotechnology. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, 47, 203 - 236.
- [36] Kozuka, H.; Nakajima, K.; Uchiyama, H. Superior Properties of Silica Thin Films Prepared from Perhydropolysilazane Solutions at Room Temperature in Comparison with Conventional Alkoxide-Derived Silica Gel Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2013**, 5, 8329–8336.
- [37] Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Soraru, G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93, 1805 - 1837.
- [38] Xu, W.; Wang, H.; Ye, L.; Xu, J. The role of solution-processed high- $\kappa$  gate dielectrics in electrical performance of oxide thin-film transistors. *J. Mater. Chem. C*. 2014, **27**, 5389 - 5396.
- [39] Song, K.; Yang, W.; Jung, Y.; Jeong, S.; Moon, J. A solution-processed yttrium oxide gate insulator for high-performance all-solution-processed fully transparent thin film transistors. *J. Mater. Chem.* **2012**, 39, 21265 - 21271.

- [40] Liu, A.; Liu, G. X.; Zhu, H. H.; Xu, F.; Fortunato, E.; Martins, R.; Shan, F. K. Fully solution-processed low-voltage aqueous  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin-film transistors using an ultrathin  $\text{ZrO}(\text{x})$  dielectric. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2014**, 20, 17364 - 17369.
- [41] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, "Preparation and Characterization of  $\text{ZnO-TiO}_2$  Films obtained by Sol-Gel Method", *J. Non-Cryst. Solids*, **2011**, 357, 2840 - 2845.
- [42] Vishwas, M.; Rao, K. N.; Phani, A.; Gowda, K. A.; Chakradhar, R. Spectroscopic and Electrical Properties of  $\text{SiO}_2$  Films Prepared by Simple and Cost Effective Sol-Gel Process. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, 78, 695 - 699.
- [43] Liu, P. T.; Chang, T. C.; Hsu, K. C.; Tseng, T. Y.; Chen, L. M.; Wang, C. J.; Sze, S. M. Characterization of Porous Silicate for ultra-low-k Dielectric Application. *Thin Solid Films*, **2002**, 414, 1 - 6.
- [44] Shacham, R.; Mandler, D.; Avnir, D. Electrochemically Induced Sol-Gel Deposition of Zirconia Thin Films. *Chem. Eur. J.* **2004**, 1, 1936 - 1943.
- [45] Avis, C.; Jang, J. High-performance solution processed oxide TFT with aluminum oxide gate dielectric fabricated by a sol-gel method. *J. Mater. Chem.* **2001**, 21, 10649 - 10652.
- [46] Jiang, K.; Anderson, J. T.; Hoshino, K.; Li, D.; Wager, J. F.; Keszler, D. A. Low-Energy Path to Dense  $\text{HfO}_2$  Thin Films with Aqueous Precursor. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 945 - 952.
- [47] Nayak, M.; Lee, S. Y.; Tseng, T.-Y. Electrical and dielectric properties of  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films prepared by a hydroxide-alkoxide precursor-based sol-gel method. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 77, 34 - 42.
- [48] Jaehnike, F.; Pham, D. V.; Anselmann, R.; Bock, C.; Kunze, U. High-Quality Solution Processed Silicon Oxide Gate Dielectric Applied on Indium Oxide Based Thin-Film Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2015**, 25, 14011 - 14017.
- [49] Merck performance materials. [http://www.merck-performance-materials.de/de/electronic\\_materials/glossary/phps/phps.html](http://www.merck-performance-materials.de/de/electronic_materials/glossary/phps/phps.html)  
(Version vom 07.12.2015)
- [50] Tu, H. T. C.; Inoue, S.; Tue, P. T.; Miyasako, T.; Shimoda, T. Investigation of Polysilazane-Based  $\text{SiO}_2$  Gate Insulator for Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors. *IEEE, T. Electron Dev.* **2013**, 60, 1149 - 1153.
- [51] Lee, W.G. The effects of C on the low-temperature formation and the properties of the spin-on dielectric films used for sub-50 nm technology and beyond. *Thin Solid Films*. **2012**, 7, 3003 - 3008.
- [52] Wannagat, U. The Silicon-Nitrogen Bond/ A Short Survey; Plenum Press: New York, USA, 1978.

- [53] Hollemann, A. F.; Wiberg, E. Lehrbuch der anorganischen Chemie; Gruyter: Berlin, Deutschland 1995.
- [54] Mo, Y.; Zhang, Y.; Gao, J. A Simple Electrostatic Model for Trisilylamine: Theoretical Examinations of the  $n \rightarrow \sigma^*$  Negative Hyperconjugation,  $p_\pi \rightarrow d_\pi$  Bonding, and Stereoelectronic Interaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5737–5742.
- [55] Gusel'Nikov, L.E.; Flowers, M. C. The thermal decomposition of 1,1-dimethyl-1-silacyclobutane and some reactions of an unstable intermediate containing a silicon-carbon double bond. *Chem. Commun.* **1967**, 864 - 86
- [56] Wieberg, N.; Schurz, K.; Fischer, Gerd.; Isolierung des stabilen Silaketimins  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ , *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 1058-1059.
- [57] Klingebiel, U.; Hemme, I. Iminosilanes and Related Compounds-Synthesis and Reactions, *Advances in organometallic chemistry*, Vol 3: San Diego, USA, 1996
- [58] Nyulaszi, L.; Karpati, T.; Veszpremi, T. Silylene, the Most Stable Form of Silicon in Aromatic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7239–7242.
- [59] Lehnert, C. Synthese neuer Silazan- und Borazinverbindungen. Ein Zugang zu Precursoren für multinäre Keramiken. Doktorarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Deutschland, 2007.
- [60] Larsson, E.; Bjellerup, L. The Reaction of Diphenyldichlorosilane with Ammonia and Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 4, 995 - 997, (1953).
- [61] Abel, E. W.; Bush, R.P. Tris(n-methyl) and tris(n-ethyl)-hexamethylcyclotrisilazanes: Preparations and some properties. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 1685 -1691.
- [62] Narsavage, D. M.; Interrante, L. V.; Marchetti, P.S.; Maciel, G. E. Condensation polymerization of tetrakis(ethylamino)silane and its thermal decomposition to silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ / silicon carbide ( $\text{SiC}$ )) ceramics. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 721 - 730.
- [63] Hedberg, K. The Molecular Structure of Trisilylamine ( $\text{SiH}_3$ )<sub>3</sub>N. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77.
- [64] Ebsworth, E. A. V.; Emeleus, H. J. The preparation and donor properties of some silylamines. *J. Chem. Soc.* **1958**, 2150 - 2156.
- [65] Wannagat, U.; Niederprüm, H. Darstellung mehrfach silyl-substituierter Stickstoff-Verbindungen mit Hilfe von Lithiumphenyl *Angew. Chem.* **1959**, 71, 574.
- [66] Goubeau, J.; Jimenez-Barbera, J. Tris-(trimethylsilyl)-amin. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 303, 217 - 226.
- [67] Wannagat, U.; Niederprüm, H. Dreifach silylsubstituierte Amine. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 308, 337 - 351.

- [68] Bush, R. P.; Lloyd, N. C.; Pearce, C. A. Substituted trisilylamines. Part I. Properties of the hydrogen and phenyl substituents in trisilylamine systems. *J. Chem. Soc. A.* **1969**, 253-257.
- [69] Niederprüm, H. Siliciumfunktionelle Tris-(silyl)-amine. *Angew. Chem.* **1963**, 75, 165.
- [70] Brewer, S. D.; Haber, C. P. Alkylsilazanes and some related Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 11, 3888–3891.
- [71] Andrianov, K.A. *Russ. J. Gen. Chem.* (Englische Übersetzung) **42**, 854, (1972).
- [72] Lebedev, E. P.; Reikhsfeld, V.O. *Russ. J. Gen. Chem.* (Englische Übersetzung) **40**, (1970).
- [73] Wada, M.; Suda, T.; Okawara, R. Organo-silanes and -germanes with chelated and/ or non-chelated oxinato ligands. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 335 - 341.
- [74] Semenova, E. A.; Zhinkin, D. Y., Andrianov, K.A. Synthesis of alkylcyclasilazanes containing silicon-attached hydrogen, *Russ. Chem. Bull.* **1962**, 11, 246 - 248.
- [75] Andrianov, K.A.; Khayduk, I.; Khananashvili, L. M. Synthesis of vinyl derivates of cyclasilazanes. *Russ. Chem. Bull.* **1963**, 12, 860 - 862.
- [76] Ruff, O.; Albert, K. Ueber das Siliciumchloroform. *Chem. Ber.* **1905**, 38, 2222 - 2243.
- [77] Stock, A.; Zeidler, F. *Chem. Ber.* **1923**, 56, 986 - 997.
- [78] Andrianov, K. A.; Kotrelev, G. V. *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 217.
- [79] Räke, B.; Roesky, H. W.; Usón, I.; Müller, P. Synthesis and Structure of  $(\text{CH}_3\text{Si})_6(\text{NH})_9$ : A Si-N Cage Made from Methyltrichlorosilane and Ammonia. *Angew. Chem.* **1998**, 37, 1432 - 1433.
- [80] Wiltzsch, C.; Wagler, J.; Roewer, G.; Kroke, E. Sol-gel analogous aminolysis-ammonolysis of chlorosilanes to chlorine-free Si/(C)/N-materials. *Dalton Trans.* **2009**, 28, 5474 - 5477.
- [81] Ackerhans, C.; Räke, B.; Krätzner, R.; Müller, P.; Roesky, H. W.; Uson, I. Ammonolysis of Trichlorosilanes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 827 - 830.
- [82] Glemser, O.; Naumann, P. Über den Thermischen Abbau von Siliciumdiimid  $(\text{Si})\text{NH}_2$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 298, 134 - 141.
- [83] Adrianov, K. A.; Khananashvili, L. M.; Kamaritskii, B. A.; Gashnikova, N. P.; Minakov, V. T. The synthesis of higher cyclomethylalkylsilazanes. *Chem. Heterocyc. Comp.* **1969**, 5, 585 - 586.
- [84] Kavala, M.; Hawkins, A.; Szolcsanyi, P. Synthesis and properties of cyclasilazanes and cyclocarbosilazanes. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 732, 58 - 91.

- [85] Seyferth, D.; Wiseman, G. H. High-Yield Synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 67, 132 - 133.
- [86] Sommer, L. H.; Citron, J. D. Group VIII metal-catalyzed reactions of organosilicon hydrides with amines, hydrogen halides, and hydrogen sulfide. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2470 -2472.
- [87] David, C.; Königs, F.; Müller, M. F.; Aiguabella, N.; Klare, H. F. T.; Oestreich, M. Catalytic dehydrogenative Si–N coupling of pyrroles, indoles, carbazoles as well as anilines with hydrosilanes without added base. *Chem. Commun.* **2013**, 15.
- [88] Blum, Y.; Laine, R. M.; Catalytic synthesis of organosilazanes. *Organometallics*, **1986**, 5, 2081 - 2086.
- [89] Biran, C.; Blum, Y. D.; Glaser, R.; Tse, D. S.; Youngdahl, K. A.; Laine, R. M. Catalytic synthesis of organosilazanes part 2., *J. Mol. Catal.* **1988**, 48, 183 - 197.
- [90] Seyferth, D.; Wisemann, G. H.; Prud`homme, C. Silicon-nitrogen polymers and ceramics derived from reactions of dichlorosilane. *Mater. Res. Bull.* **1984**, 17, 263 - 269.
- [91] Zhdanov, A. A.; Andrianov, K. A.; Astapova, T. V.; Lavrukhin, B. D. Synthesis of organocyclosilazanes containing reactive groups attached to silicon. *Russ. Chem. Bull.* **1978**, **27**, 1858 - 1861.
- [92] Pliskin, W. A.; Esch, R. P. Refractive Index of  $\text{SiO}_2$  Films Grown on Silicon. *J. Appl. Phys.* **1965**, 36, 2011.
- [93] Bogart, K. H. A.; Dalleska, N. F.; Bogart, G. R.; Fisher, E. R. Plasma enhanced chemical vapor deposition of  $\text{SiO}_2$  using novel alkoxysilane precursors. *J. Vac Sci. Technol.* **1995**, 13, 476 - 480.
- [94] Petrarch Systems Incorporated. Silicon compounds : register and review; Bristol, England, 1987.
- [95] Pouchert, C.J. Aldrich Library of Infrared Spectra edition III; Milwaukee, USA, 1981.
- [96] Autorengemeinschaft: Organikum, 22. Auflage; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2004.
- [97] Ansyco analytische Systeme und Komponenten GmbH <http://www.ansyco.de> (Version vom 07.12.2015)
- [98] Clariant. [www.catalysts.clariant.com/...2005.../Geschaeftsbericht\\_Clariant\\_2005.pdf](http://www.catalysts.clariant.com/...2005.../Geschaeftsbericht_Clariant_2005.pdf) (Version vom 07.12.2015)
- [99] Vortrag der Central South University, College of Chemistry and Chemical Engineering. [http://netclass.csu.edu.cn/JPKC2007/China/03wuji/kejian/Daul/ch12\\_15.htm#slide0022.html](http://netclass.csu.edu.cn/JPKC2007/China/03wuji/kejian/Daul/ch12_15.htm#slide0022.html) (Version vom 07.12.2015)
- [100] Lee, T. P. Method of making a silicon nitride film that is transmissive to ultraviolet light. U.S. Patent 6,924,241 26. August 2004.  
Elschenbroich, C. Organometallchemie; Wiley-VCH: Weinheim, Deutschland, 2005.

- [101] Xie, H.; Wie, J.; Zhang, X. Characterisation of Sol-gel Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2006**, 28, 95–99.